



Stabilité et réactivité des carbonates à très hautes pression et température. Implications pour le stockage du carbone dans le manteau terrestre

Claudine Biellmann

► To cite this version:

Claudine Biellmann. Stabilité et réactivité des carbonates à très hautes pression et température. Implications pour le stockage du carbone dans le manteau terrestre. Géologie appliquée. Université Rennes 1, 1993. Français. NNT: . tel-00594646

HAL Id: tel-00594646

<https://theses.hal.science/tel-00594646>

Submitted on 20 May 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

C. BIELLMANN

ISSN 1240-1498

ISBN 2-905532-54-8

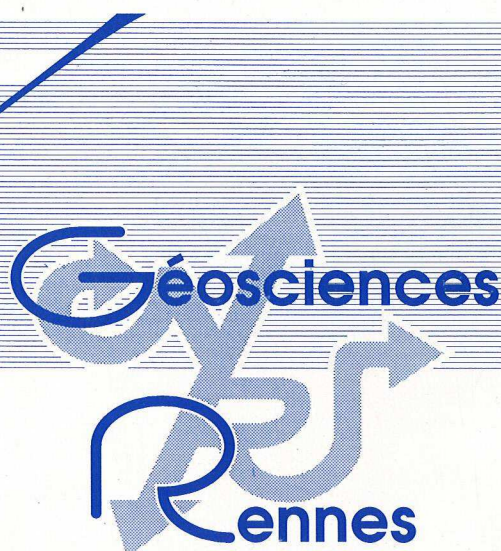
**stabilité et réactivité
des carbonates
à très hautes pression
et température**

IMPLICATIONS POUR LE STOCKAGE
DU CARBONE
DANS LE MANTEAU TERRESTRE

MEMOIRES

1994

n° 55



MEMOIRES DE GEOSCIENCES - RENNES

n° 55

Claudine BIELLMANN

**Stabilité et réactivité des carbonates à très hautes
pression et température.
Implications pour le stockage du carbone dans le manteau terrestre.**

**Thèse de Doctorat de l'Université de Rennes I
soutenue le 5 Novembre 1993**

**Géosciences - Rennes
LP CNRS n°4661
Université de Rennes I
Campus de Beaulieu
F - 35042 - RENNES Cédex
(France)**

1. The first part of the document is a list of the names of the persons who have been named in the proceedings.

2. The second part of the document is a list of the names of the persons who have been named in the proceedings.

3. The third part of the document is a list of the names of the persons who have been named in the proceedings.

4. The fourth part of the document is a list of the names of the persons who have been named in the proceedings.

5. The fifth part of the document is a list of the names of the persons who have been named in the proceedings.

6. The sixth part of the document is a list of the names of the persons who have been named in the proceedings.

7. The seventh part of the document is a list of the names of the persons who have been named in the proceedings.

8. The eighth part of the document is a list of the names of the persons who have been named in the proceedings.

9. The ninth part of the document is a list of the names of the persons who have been named in the proceedings.

10. The tenth part of the document is a list of the names of the persons who have been named in the proceedings.

11. The eleventh part of the document is a list of the names of the persons who have been named in the proceedings.

12. The twelfth part of the document is a list of the names of the persons who have been named in the proceedings.

13. The thirteenth part of the document is a list of the names of the persons who have been named in the proceedings.

14. The fourteenth part of the document is a list of the names of the persons who have been named in the proceedings.

15. The fifteenth part of the document is a list of the names of the persons who have been named in the proceedings.

16. The sixteenth part of the document is a list of the names of the persons who have been named in the proceedings.

ISSN : 1240-1498

ISBN : 2-905532-54-8

1994

**GEOSCIENCES-RENNES
LP CNRS n°4661
Université de Rennes I - Campus de Beaulieu
F-35042-RENNES Cédex (France)**

Claudine BIELLMANN

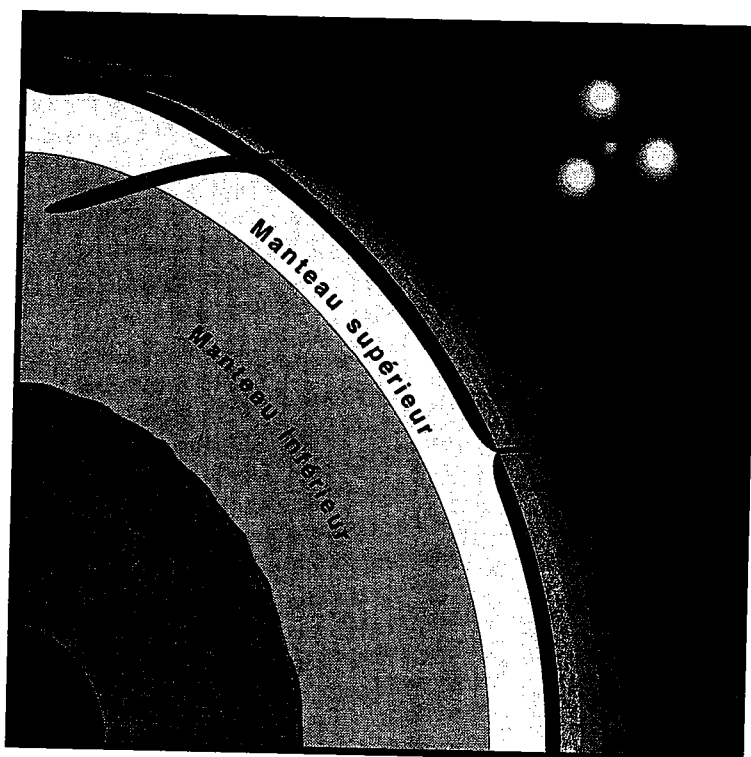
**Stabilité et réactivité des carbonates à très hautes pression et
température.
Implications pour le stockage du carbone dans le manteau terrestre.**

Mémoires de Géosciences Rennes, n° 55, 230 p.

Thèse de Doctorat de l'Université Rennes I

**Stabilité et réactivité des carbonates
à très hautes pression et température.**

**Implications pour le stockage
du carbone dans le manteau terrestre.**



Claudine Biellmann

5 Novembre 1993

*A Bernard, Marie-Thérèse,
Joëlle et Jean Luc.*

"Les progrès de la science, si progrès il y a, ne reculent nullement les bornes de l'inconnu. Ils se contentent d'augmenter la superficie du domaine de la connaissance, et multiplient par là les points de contact avec le mystère."

Marcel Lévy, La vie et moi,
Editions Phébus, 1992

Table des matières

Introduction	3
Chapitre I : Le carbone dans le manteau terrestre.....	9
A. Le carbone dans la terre.....	9
B. Le cycle du carbone	9
C. Spéciation du carbone dans le manteau terrestre.....	12
D. Importance potentielle des carbonates dans le manteau	13
E. Que sait-on des carbonates à hautes pressions?.....	15
F. Le but de cette étude.....	20
Chapitre II : Structure des carbonates et méthodes de caractérisation.....	23
A. Cristallochimie et polymorphisme des carbonates.....	23
I. Structure des carbonates.....	23
1. Les carbonates rhomboédriques.....	23
1.1. Groupe de la calcite.....	27
1.2. Groupe de la dolomite.....	29
2. Les carbonates orthorhombiques, le groupe de l'aragonite.....	31
II. Les transitions de phase dans les carbonates.....	33
1. Les polymorphes de CaCO_3	33
2. Transition de phase dans les autres carbonates	37
III. Les carbonates étudiés	38
B. Méthodes de caractérisation	39
I. La microscopie électronique à transmission.....	39
1. Fonctionnement du MET.....	41
2. Analyse X.....	41
3. Électrons transmis et électrons diffractés.....	45
II. Spectroscopie Raman	51
1. Principe.....	51
2. Vibrations dans un cristal	51
2.1. Cas d'une molécule diatomique.....	51
2.2. Molécule polyatomique	53
2.3. Dans un cristal	55
2.4. Interaction des vibrations moléculaires avec une onde électromagnétique	56
3. Prédiction de l'activité Raman	57

4. Dispositif Raman expérimental	61
5. Spectres des carbonates dans les conditions ambiantes	63
5.1. Les carbonates du groupe de la calcite	65
5.2. Les carbonates du groupe de la dolomite	69
5.3. Les carbonates orthorhombiques	71
Chapitre III : Les montages expérimentaux	75
A. Spectroscopie vibrationnelle à haute pression ou haute température.....	75
I. Les expériences à haute pression et température ambiante.....	75
1. Un outil idéal : la cellule à enclumes de diamant.....	75
2. Mesure de la pression.....	79
II. Expérimentation Raman à haute température et pression ambiante	81
1. Dispositif expérimental	81
2. Mesure de la température.....	81
III. Conclusion	83
B. Synthèses à haute pression et haute température.....	83
I. La pression.....	83
1. La cellule à enclumes de diamant.....	83
2. Mesure de la pression.....	85
II La température	85
1. Chauffage par laser de puissance.....	85
2. Mesure de la température.....	87
III. Préparation des échantillons pour l'observation en MET.....	88
IV. Mise en oeuvre et atouts du dispositif expérimental.....	89
C. Conclusion	89
Chapitre IV : Pétrographie des assemblages silicate-carbonate à haute pression et haute température : Étude en microscopie électronique en transmission (MET).....	93
A. Obtention des échantillons.....	93
B Étude de la stabilité des carbonates.....	97
I. Stabilité de la calcite (échantillon CALC450)	97
II. Stabilité de la dolomite (échantillon DOL400)	108
III. Discussion.....	109
IV. Conclusion	111

C. Réactivité carbonate-silicate	112
I. Olivine-magnésite (échantillon OLMAG400)	112
II. Enstatite-dolomite (échantillons ENDOL 200, 300, 400, 500)	118
III. Olivine-dolomite (échantillon OLDOL400).....	122
IV. Discussion et conclusion	129
D. Conclusion générale.....	131
 Chapitre V : Spectroscopie Raman des carbonates à haute pression ou haute température.....	135
A. Spectroscopie des carbonates à haute pression et haute température.....	136
I. Résumé de l'article	136
II. Raman spectroscopic studies of carbonates (article).	136
III . Commentaire	157
B. L'anharmonicité	160
I. Les paramètres de l'anharmonicité	161
II. Mesure de l'anharmonicité intrinsèque.....	162
III. Résultats.....	163
 Chapitre VI : Discussion	167
A. Résultats essentiels.....	167
B. Conséquences de la stabilité des carbonates.....	175
I. Le cycle du carbone	175
II. Formation de la terre et stockage du carbone primitif	178
III. La fugacité d'oxygène	179
IV. Carbonates et magmas	181
V. Le noyau (de 2900 à 6370 km)	184
 Conclusion	187
 Références bibliographiques.....	191

Introduction

Introduction

L'origine de l'atmosphère terrestre est secondaire (*Walker et Drever, 1988*) et s'est formée en grande partie lors du dégazage du manteau, principalement dans les 50 premiers millions d'années (*Staudacher et Allègre, 1982*). Actuellement, l'atmosphère terrestre est composée de nombreux gaz dont les principaux sont l'azote (N_2), l'oxygène (O_2), le dioxyde de carbone (CO_2), la vapeur d'eau (H_2O) et certains gaz rares (dont l'argon). Chacun de ces constituants a son propre cycle. Les gaz rares se trouvent essentiellement dans l'atmosphère (*Zhang et Zindler, 1989*). Leur faible abondance par rapport à celle de l'univers est à mettre en relation avec les différents modèles d'accrétion de la terre et l'activité solaire lors de cette accrétion. La présence d'oxygène dans l'atmosphère terrestre est une anomalie dans le système solaire et dans l'univers, composés tous les deux essentiellement d'hydrogène (H_2). En effet, elle est une conséquence de la présence de vie car la seule source significative de O_2 est la photosynthèse (*Walker, 1984*). Ce cycle complexe est discuté en détail par *Walker (1980)*. Pour l'azote, la majeure partie se trouve dans l'atmosphère actuelle (*Walker, 1977*), et une très faible quantité transite entre différents réservoirs (atmosphère et fossiles par exemples). L'eau et la vapeur d'eau ont une origine plus tardive dans l'histoire de la terre. H_2O a un cycle complexe constitué d'une partie externe (atmosphère, biosphère, hydrosphère et croûtes) et d'une partie interne (manteau). Ce cycle et les flux entre les différents réservoirs sont décrits de manière détaillée par *Gillet (1993)*.

Enfin, de tous les constituants de l'atmosphère terrestre, CO_2 a le cycle externe (atmosphère, biosphère, hydrosphère) le mieux connu. Il est avec l'eau l'un des éléments volatils responsables de l'effet de serre. De plus, contrairement aux autres constituants de l'atmosphère, CO_2 et H_2O sont très réactifs et se trouvent piégés dans des phases solides. Ainsi, ils peuvent être recyclés par la subduction. Leur présence dans le manteau a des conséquences sur la composition des magmas issus de la fusion partielle du manteau ou de la croûte, sur la dynamique et la différenciation du manteau, sur la viscosité, ...

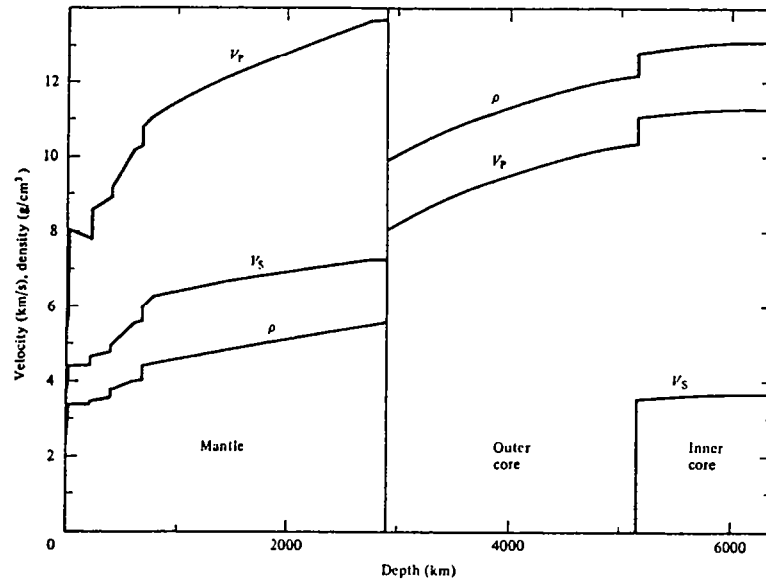


Figure 1 : Vitesses des ondes sismiques v_p et v_s en fonction de la profondeur et densité (ρ) obtenue par inversion des vitesses des ondes sismiques. (d'après Anderson, 1992)

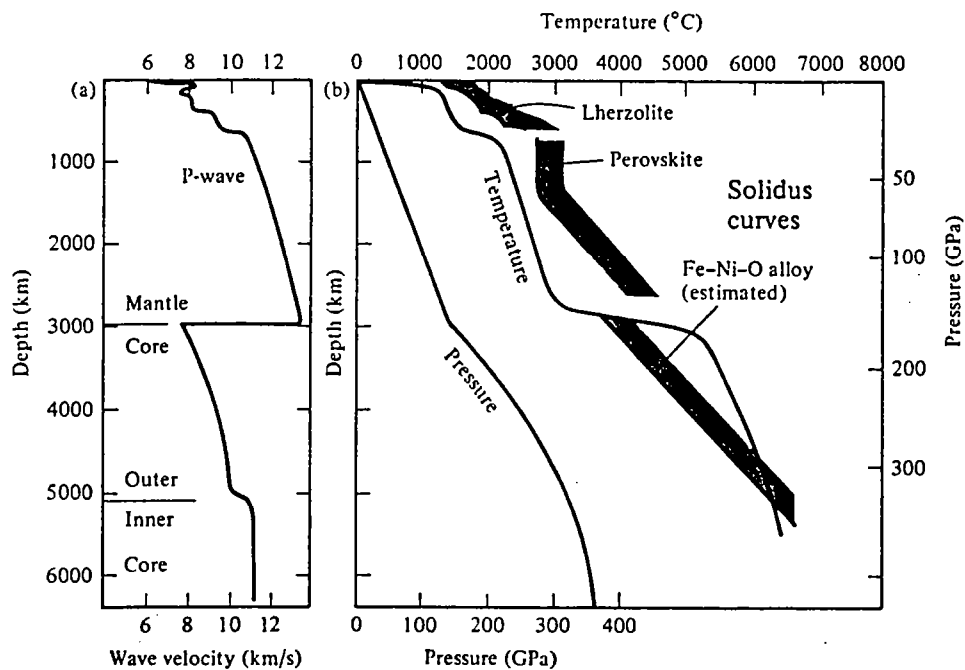


Figure 2 : (a) Profil de vitesse des ondes sismiques P définissant le manteau et le noyau. (b) Variations de la pression et de la température avec la profondeur. Les courbes de solidus d'un alliage Fe-Ni-O pour le noyau, d'une lherzolite jusqu'à 650 km et d'une pérovskite synthétique ($\text{Mg}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{SiO}_3$) entre 25 et 100 GPa sont représentées. (d'après Wyllie, 1992)

En revanche, le cycle interne du CO₂, et d'une manière générale du carbone, dont les réservoirs sont le noyau et le manteau, est mal connu. Le manteau qui s'étend de 30 à 2900 km représente 80% du volume de la terre et le carbone y est présent en grande quantité comme en témoigne, par exemple, la présence de CO₂ dans la quasi totalité des gaz volcaniques. Cependant, il n'existe aucun schéma clair de la phase hôte du carbone dans le manteau. En effet, il peut s'y trouver piégé dans une phase solide (carbonates, diamants par exemple) ou dans une phase fluide (CO₂, CH₄). Les carbonates sont une des phases hôtes possibles du carbone dans le manteau. Pour tester leur stabilité, il faut étudier les carbonates dans les conditions de pression et de température du manteau.

L'étude du manteau est rendue difficile par l'échantillonnage limité. En effet, les roches les plus profondes connues ne proviennent que de 400 km. Au delà de cette profondeur, les informations sur le manteau, comme la densité, sont obtenues par inversion des vitesses des ondes sismiques (fig. 1).

Les différentes données géophysiques permettent également de préciser les variations de la pression et de la température avec la profondeur (fig. 2). On remarque que les matériaux du manteau sont soumis à de hautes pressions (1 à 150 GPa) et de hautes températures (1000 à 4000 K).

Pour s'intéresser à ce vaste domaine, nous avons reconstitué en laboratoire les conditions de hautes pression et température du manteau. Ceci est possible grâce au développement des techniques de haute pression (cellules à enclumes de diamant) et de haute température (chauffage au sein des cellules par laser de puissance). Il est dès lors possible d'étudier des minéraux et leurs transitions de phase dans les conditions de pression et de température du manteau supérieur et du manteau inférieur.

Dans cette thèse, deux approches nous ont permis d'étudier la stabilité des carbonates et leur comportement à haute pression et haute température.

(1) La première consiste à réaliser des synthèses expérimentales à haute pression et haute température et à observer les produits trempés par microscopie électronique analytique en transmission. Cette démarche permet de caractériser la structure et la

composition des phases formées. Deux types d'échantillons portés à haute pression et haute température ont été étudiés. Il s'agit soit d'un carbonate seul (calcite et dolomite), soit d'un mélange équimolaire carbonate / silicate (olivine-dolomite, enstatite-dolomite, olivine-magnésite).

(2) La seconde méthode utilise l'étude par spectroscopie Raman à hautes pression ou température des carbonates, ce qui permet d'observer directement les éventuelles transitions de phase et l'évolution des structures avec l'augmentation de la pression ou de la température.

Nous discuterons ensuite des conséquences des résultats obtenus sur la minéralogie du manteau et sur le cycle global du carbone.

Chapitre I

Le carbone dans le manteau terrestre

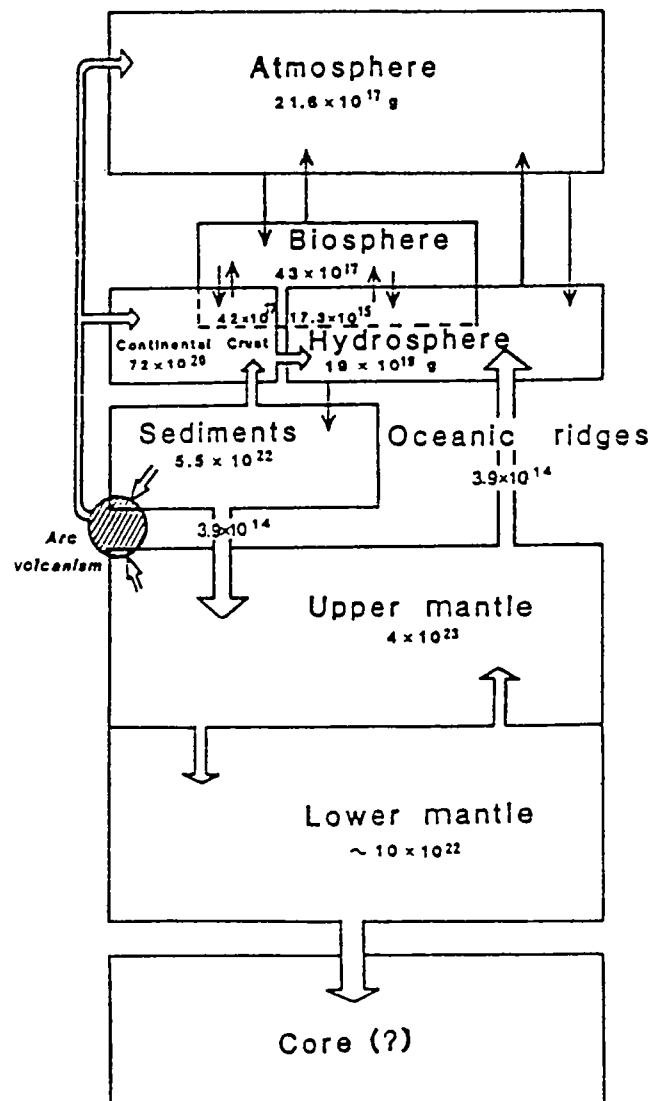


Figure I-1 : Le cycle du carbone. La partie externe du cycle comprend comme réservoir, l'atmosphère, la biosphère, la croûte continentale et la croûte océanique, l'hydrosphère et l'ensemble des sédiments. Les réservoirs de la partie interne du cycle sont le manteau supérieur, le manteau inférieur et le noyau. Le cycle externe est simplifié pour plus de clarté. Les masses de carbone dans les différents réservoirs sont exprimées en grammes, celles des flux en grammes par an. (d'après Javoy et al., 1982)

Chapitre I : Le carbone dans le manteau terrestre

A. Le carbone dans la terre

Le carbone appartient à un cycle externe complexe faisant intervenir l'atmosphère, les océans, les êtres vivants et leur construction,... Ce cycle externe est étroitement lié au cycle interne dont les réservoirs internes sont le manteau et le noyau. En particulier, les flux entre les parties externe et interne du cycle contrôlent entre autres la teneur en CO₂ de l'atmosphère. En effet, le CO₂ est le volatil majeur du volcanisme de ride et son dégazage a des conséquences climatiques (effet de serre). Dans l'atmosphère, l'hydrosphère, la biosphère et la croûte, les quantités et les spéciations du carbone sont bien connues, tandis que dans la croûte, le manteau et le noyau, elles sont quasiment inconnues. Une meilleure compréhension de l'ensemble du cycle du carbone, et en particulier de la taille de ses réservoirs (externes et internes) et de leurs flux, permettrait une meilleure connaissance de l'origine de l'atmosphère et de son évolution passée et future.

B. Le cycle du carbone

La figure I-1 présente de manière schématique le cycle du carbone. La partie interne du cycle comprend le manteau supérieur, le manteau inférieur et le noyau. La partie externe est constituée des réservoirs superficiels c'est-à-dire, de l'atmosphère, des océans, des croûtes océaniques et continentales, des organismes vivants et des constructions faites par des organismes vivants,... Sur la figure I-1, cette partie est très simplifiée. Le lecteur est invité à se reporter à l'article de *Holser et al.* (1988) pour une description détaillée des réservoirs et des flux dans la partie externe du cycle du carbone.

Les enveloppes externes de la terre étant facilement accessibles à l'analyse chimique, les réservoirs du cycle externe ainsi que leurs flux sont bien connus : les valeurs estimées varient de moins d'un ordre de grandeur d'un auteur à l'autre (*Javoy et al.*, 1982 ; *Holser et al.*, 1988 ; *François et Walker*, 1992 ; *Zhang et Zindler*, 1993). L'ensemble de ces données permet de calculer une teneur moyenne en carbone dans le cycle externe d'environ 7.10^{22} g de carbone.

Pour le cycle interne, les quantités et les flux entre les différents réservoirs sont quasiment inconnus. Des bilans de masse montrent que la partie externe de la terre est fortement appauvrie en carbone par rapport à des éléments atmosphériques tels que l' ^{36}Ar (Anders et Owen, 1977). Il est difficile d'expliquer une expulsion préférentielle du CO_2 par le vent solaire dans l'espace interstellaire par rapport à l' ^{36}Ar étant donné leurs poids moléculaires sensiblement identiques. Ce carbone manquant est donc probablement piégé à l'intérieur de la terre. Même si ce paradoxe du carbone manquant n'est peut-être qu'un faux paradoxe lié à la non-volatilité du carbone réduit, du carbone est présent dans le manteau, comme le manifeste, par exemple, le dégazage de CO_2 au niveau des rides médio-océaniques.

Le manteau actuel contiendrait environ $5,5 \cdot 10^{23}$ g de carbone (Javoy et al., 1982 ; Tajika et Matsui, 1992). On estime que la concentration en carbone dans le manteau est de l'ordre de 50 à 250 ppm (Trull et al., 1993 ; Blundy et al., 1991).

Pour le noyau, les données sont beaucoup plus spéculatives. Le carbone pourrait être un des éléments légers du noyau (Wood, 1993). À partir de données expérimentales, Wood estime qu'il y a environ 0,3% en poids de carbone dans le noyau externe liquide et 6,7% en poids dans le noyau solide, piégé sous forme de Fe_3C . Cela représente alors plus de 10^{25} g de carbone dans le noyau.

Échanges du cycle interne vers le cycle externe

Les échanges entre la partie externe et la partie interne du cycle du carbone représentent un problème fondamental. Certains de ces échanges sont manifestes, comme par exemple l'expulsion de CO_2 par les volcans des rides médio-océaniques et des îles volcaniques qui forment les volcans les plus actifs de la planète. En effet, les laves issues de ce volcanisme sont des basaltes qui contiennent du CO_2 provenant du manteau (Javoy et al., 1986). D'autres échanges s'expriment par les phénomènes suivants :

- la présence de diamants dans les laves kimberlitiques,
- l'existence de magmas carbonatitiques,
- l'existence d'inclusions de carbonate dans des pyropes d'origine mantellique (McGetchin et Besançon, 1973 ; McGetchin et al., 1973),
- la présence de carbonates dans des nodules éclogitiques (6,5 GPa) indiquant que la magnésite est une phase primaire (Yang et al., 1993),
- l'observation d'inclusions fluides de CO_2 et CH_4 dans des xénolites mantelliques (Roedder, 1965 ; Green, 1972, Green et Radcliffe, 1975)
- l'observation de précipités amorphes de carbone dans des grenats ultraprofonds (Sautter communication personnelle)

- l'observation d'intercroissances de brucite et de calcite dans des xénolites mantelliques (*Berg*, 1986)

- l'observation de carbures.

Ces observations illustrent le fait que la partie interne de la terre contient du carbone et qu'une partie de ce carbone est expulsée vers la partie externe du cycle.

Échanges de la partie externe vers la partie interne du cycle

Deux modèles se proposent d'expliquer ces échanges ou l'absence de ce type d'échange.

(1) *Marty et Jambon* (1987) proposent trois modèles fondés sur le rapport $C/{}^3\text{He}$. Comme ils supposent que la quantité de matériel recyclé au niveau des zones de subduction est négligeable (en contradiction avec le modèle de *Javoy et al.* (1982)), ils ne retiennent que les deux modèles ne faisant intervenir aucun recyclage de croûte dans le manteau terrestre. Dans ces deux modèles, les seules relations entre parties externe et interne du cycle du carbone se résument au dégazage progressif du manteau au cours des temps géologiques. Pour expliquer que le carbone n'a pas été dégazé au cours des premiers 50 millions d'années comme le suggèrent d'autres modèles (*Fanale*, 1971), ils supposent que le carbone était alors dans un manteau réducteur. La formation du noyau aurait permis le dégazage de CO_2 . Un modèle élaboré par *Zhang et Zindler* (1989) supposant qu'il n'y a pas recyclage montre que, mathématiquement, ce modèle est envisageable. Toutefois, comme le font remarquer ces auteurs, "la faisabilité du modèle n'est pas suffisante pour prouver son existence".

(2) Par ailleurs, d'autres modèles font intervenir une composante recyclée suite à un dégazage important du manteau ($\approx 95\%$) au cours des 50 premiers millions d'années sous forme plus probablement de CO_2 que de CH_4 (*Javoy et al.*, 1982 ; *Javoy et al.*, 1986 ; *Zhang et Zindler*, 1988 ; *Zhang et Zindler*, 1993). Ce recyclage au niveau des zones de subduction apparaît indispensable dans ces différents modèles pour expliquer la teneur actuelle en CO_2 de l'atmosphère. Cette hypothèse est confortée par de nombreuses observations. D'une part, les preuves de recyclage de sédiments et de croûte océanique subductés sont nombreuses. D'autre part, des données de terrain montrent que des carbonates peuvent être subductés dans le manteau et recyclés dans des chaînes de montagne (*Becker et Altherr*, 1992). De plus, d'un point de vue géochimique, au niveau des arcs insulaires, il apparaît une contamination crustale nette à la source des laves : (*Armstrong*, 1971 ; *Brown et al.*, 1982 ; *Barreiro*, 1983 ; *Davidson* 1983 ; *Tera et al.* 1986 ; *Plank et Langmuir*, 1993). Des données géochimiques indiquent également que

les magmas générant les OIB (c'est-à-dire les laves des îles océaniques qui ne sont autres que des hotspots) seraient formés à partir de sédiments subductés et recyclés (*Hofmann et White, 1982 ; White, 1985 ; Chauvel et al., 1992 ; Woodhead et al., 1993*). Ce dernier point, même s'il ne montre pas de recyclage du carbone de manière directe, laisse supposer que si les carbonates des sédiments survivent à la subduction, le carbone contenu peut rester sous forme de carbonate dans le manteau. Par ailleurs, des études ont montré que la profondeur de subduction d'une plaque et la quantité d'élément recyclés est fonction de l'âge de la plaque, de son épaisseur et de sa température (*Abbott et Lyle, 1984 ; Staudigel et King, 1992 ; McCulloch, 1993*). Plus une plaque océanique est âgée, donc épaisse et froide, plus elle ira loin dans le manteau et plus la quantité d'éléments volatils recyclés sera importante. Toutefois, on trouve rarement du carbone sous forme de carbonate dans des xénolites provenant du manteau, mais ceci peut être dû à la déstabilisation rapide des carbonates lors de la décompression au cours de la remontée vers la surface (*Canil, 1990*).

Toutes les évidences de recyclage tendent à montrer que le modèle de *Marty et Jambon (1987)* n'est pas adapté pour décrire le cycle du carbone. Le second modèle semble donc être le plus vraisemblable. Le comportement de carbonates de haute pression joue alors un rôle fondamental.

C. Spéciation du carbone dans le manteau terrestre

Le cycle du carbone ne présage en rien de la forme de stockage du carbone dans le manteau et dans le noyau. A priori, dans le manteau terrestre (situé entre 20 et 2900 km), le carbone peut être stocké sous différentes formes :

- sous forme CO_2 ou CH_4 en tant que phase fluide,
- dissous dans des magmas silicatés sous forme CO_2 ou CO_3^{2-} (*Stolper et Holloway, 1988*),
- sous forme de carbonate,
- sous forme de liquide carbonatitique,
- sous forme Mg_2CO_4 où le groupement carbonate remplacerait un groupement silicate (*Fyfe, 1970 ; Kraft et al., 1991*),
- dans des silicates carbonatés de type scapolites (méionite : $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}.\text{CO}_3$), spurrite ($\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_8.\text{CaCO}_3$), tilleyite ($\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7.2\text{CaCO}_3$) ou leurs analogues magnésiens (*Irving et Wyllie, 1973*),
- sous forme dissoute dans les minéraux du manteau (*Freund et al., 1980 ; Wengeler et al., 1982*),
- sous forme de carbone pur (diamant ou graphite)

- sous forme de carbures.

Chaque solution est envisageable. Le présence de l'une ou l'autre forme est liée à la stabilité des phases dans les conditions de pression et de température, aux conditions redox et à la fugacité d'oxygène du manteau. Un des moyens de tester ces différentes hypothèses consiste à effectuer des expériences de pétrologie expérimentale afin d'étudier en laboratoire la stabilité d'une phase et son comportement dans des conditions physico-chimiques variées. Ces données replacées par rapport aux caractéristiques physico-chimiques réelles du milieu permettent de valider ou non l'une ou l'autre hypothèse.

D. Importance potentielle des carbonates dans le manteau

Le choix des carbonates en tant qu'hypothèse de départ est motivée par le rôle important que peuvent avoir ces carbonates, outre leur rôle de réservoir de carbone. En effet, par différentes réactions avec les minéraux environnants, les carbonates peuvent contrôler la fugacité d'oxygène (fO_2) dans le manteau (*Blundy et al.*, 1991), qui contrôle ainsi l'état d'oxydoréduction du manteau, la spéciation des fluides mantelliques (*Wood*, 1990), la stabilité des phases, leur point de fusion, des propriétés géophysiques comme la conductivité électrique (*Duba et Shankland*, 1982). Pour rendre compte des fO_2 dans le manteau, il suffirait de $5 \cdot 10^{-6}$ moles de carbone, carbonate ou CO_2 par gramme de manteau, soit 420 ppm de $MgCO_3$ par exemple. L'absence apparente de carbonates dans les échantillons du manteau dans les quantités nécessaires pour contrôler fO_2 ($\approx 0.05\%$ en volume de $MgCO_3$) peut être entièrement un artefact lié aux processus volcaniques qui les transportent à la surface (*Canil*, 1990). Par ailleurs, les carbonates sont une composante essentielle de certains magmas (kimberlites et carbonatites) et peuvent nous renseigner sur le mode de genèse de ces magmas très particuliers. De plus, au niveau des zones de subduction, le carbone est contenu dans les plaques subductées principalement sous forme de lits de carbonates, et c'est donc sous cette forme qu'il pénètre dans le manteau. Si donc, tout au long de la subduction et même au delà, les carbonates sont stables, ils peuvent constituer un réservoir idéal du carbone et ainsi contribuer au recyclage du carbone non seulement dans les arcs insulaires, mais aussi dans le manteau profond et contribuer à son oxydation progressive. Dans ce cas, l'échantillonnage de diamant et le graphite (phases réductrices) que l'on observe ne serait lié qu'à l'hétérogénéité du manteau. L'état d'oxydation pourrait effectivement être hétérogène à l'échelle du manteau (*Balhaus*, 1993).

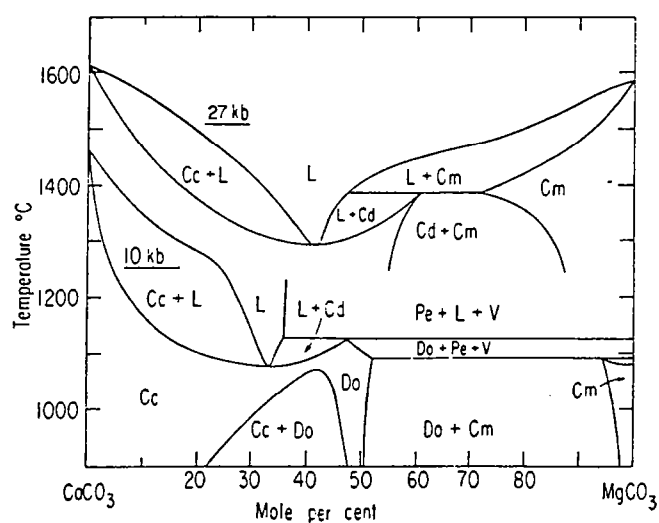
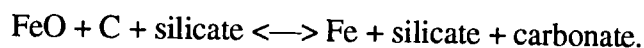


Figure I-2 : Diagramme de phase à 10 kb (Byrnes and Wyllie, 1981) et à 27 kb (Irving and Wyllie, 1975). Cd : solution solide de dolomite ; Cc : solution solide de calcite ; Cm : solution solide de magnésite ; L : liquide ; Do : solution solide de dolomite, proche de la composition de la dolomite ; Pe : périclase ; V : vapeur de CO_2 .

Par ailleurs, des carbonates profonds peuvent exister dans le manteau. Ils se seraient formés lors de la formation de la terre et du noyau suivant des réactions du type :



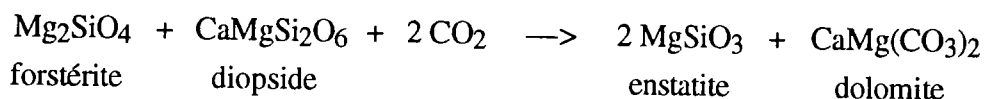
Il s'agit maintenant de déterminer si les carbonates peuvent être les phases hôtes du carbone dans le manteau.

E. Que sait-on des carbonates à hautes pressions?

Des études de différents systèmes pétrologiques ont permis de déterminer la stabilité des carbonates, seuls, en présence de minéraux du manteau, ou dans un environnement mantellique de type péridotite en présence ou non de fluide (H_2O et / ou CO_2).

Goldsmith et Newton (1969), ont étudié les relations pression-température-composition dans le système $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$ en fonction de la pression et de la température jusqu'à 25 kb et entre 400 et 800°C. *Byrnes et Wyllie* (1981) ont étudié ce même système jusqu'à 10 kb et 1400 °C (fig. I-2) montrant que les premiers liquides formés par la fusion d'une péridotite carbonatée ont un rapport Mg/Ca qui augmente lorsque la pression augmente. Les courbes de fusion de CaCO_3 et MgCO_3 ont été déterminées par *Irving et Wyllie* (1973) et *Irving et Wyllie* (1975) jusqu'à 36 kb (fig. I-3). Ils observent pour la magnésite un domaine de pression et de température dans lequel la magnésite se décompose en "périclase (MgO) + vapeur (CO_2)", et aucune réaction de décarbonatation pour la calcite.

D'autre part, l'étude des relations de phase dans le système carbonates/péridotites- CO_2 (*Kushiro et al.*, 1975 ; *Wyllie et Huang*, 1976; *Eggler*, 1978, *Wallace et Green*, 1988) montre que dans une péridotite, le CO_2 est fixé sous forme de dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ au delà de 1.5 GPa suivant la réaction (fig. I-4) :



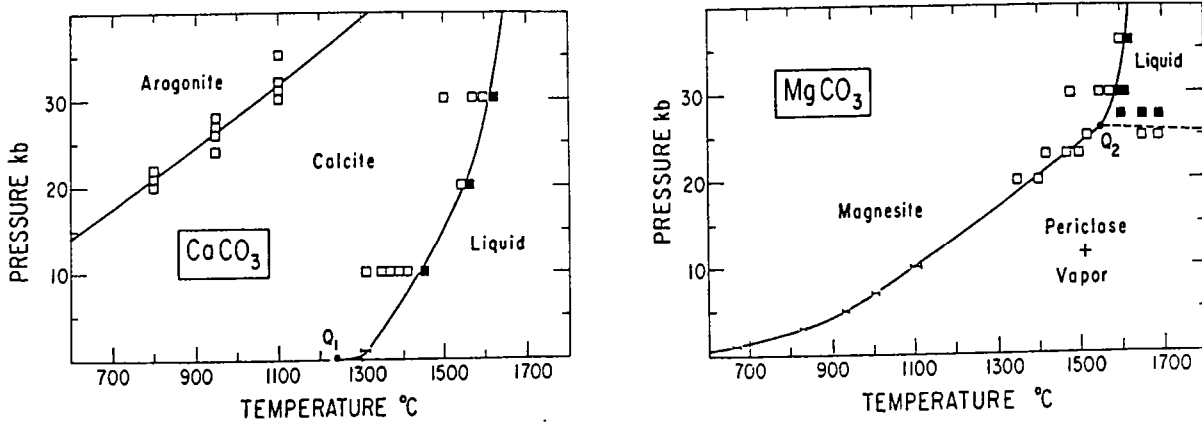
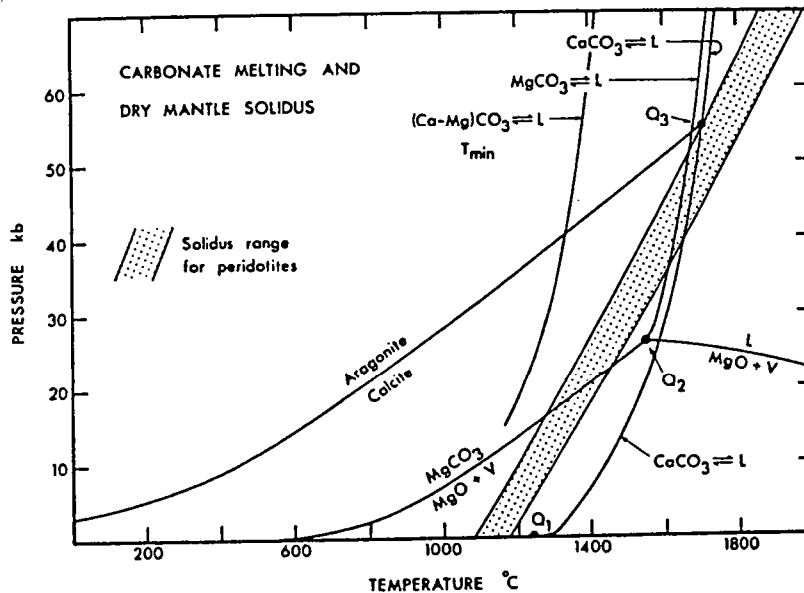
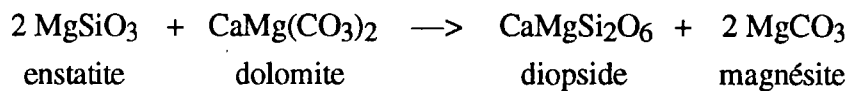
a**b**

Figure I-3 : (a) Relations de phases déterminées expérimentalement pour CaCO_3 à gauche et pour MgCO_3 à droite. Les symboles en plein indiquent des expériences dans le champ du liquide pour CaCO_3 et dans celui de liquide +/- vapeur pour MgCO_3 . (b) Diagramme comparant les relations de phase extrapolées dans le système $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$ avec des courbes de solidus pour des péridotites mantelliques anhydres. Les courbes présentées pour la transition calcite-aragonite sont en accord avec celles de la figure I-3 a. (d'après Irving and Wyllie, 1973)

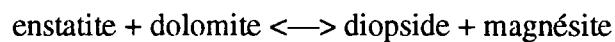
La dolomite est transformée en magnésite MgCO_3 pour des pressions entre 2.5 et 5 GPa selon la réaction :



Cette réaction implique que la magnésite est un carbonate majeur dans le manteau.

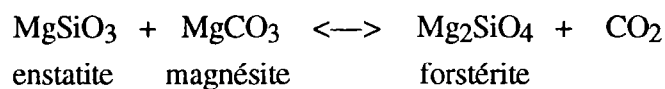
Canil et Scarfe (1990) ont étudié le système péridotite + CO_2 et concluent que si la fugacité d'oxygène des 150 premiers km reste constante à plus haute pression, alors le carbone peut se trouver sous forme de carbonate (magnésite) jusqu'à au moins 350 km.

Par ailleurs, l'étude expérimentale de la réaction



dans le système $\text{SiO}_2\text{-MgO-CaO-CO}_2$ suggère également que la dolomite est stable dans le manteau à basse pression, la magnésite étant stable à plus haute pression (*Brey et al.* 1983 ; *Wyllie et Huang*, 1976 ; *Koster van Groos*, 1975 ; *Eggler*, 1978).

Newton et Sharp (1975) ont étudié les relations de phase dans le système $\text{MgCO}_3\text{-MgSiO}_3$ jusqu'à 4 GPa. Ils ont démontré que l'assemblage magnésite + enstatite produisait du CO_2 à haute température (fig. I-5) :



Ces auteurs ont également montré que le CO_2 à l'état libre ne peut pas exister dans le manteau, sauf dans des conditions exceptionnelles de haute température. Ce résultat est confirmé par *Wyllie et Huang* (1976) : le CO_2 réagit avec la péridotite mantellique pour former un carbonate. Même en présence de vapeur très riche en H_2O , les carbonates (dolomite et magnésite) sont des phases stables dans les assemblages péridotitiques du manteau (*Eggler et al.*, 1979).

Katsura et Ito (1990) ont étudié le système $\text{MgSiO}_3\text{-MgCO}_3$ à 8 et 15 GPa et jusqu'à 2100°C et à 26 GPa et 1600°C. Ils ont ainsi montré que le dioxyde de carbone n'est plus un élément volatil à des profondeurs de 140 à 720 km dans le manteau. Le carbone se trouve alors piégé dans un carbonate de type magnésite (fig. I-6).

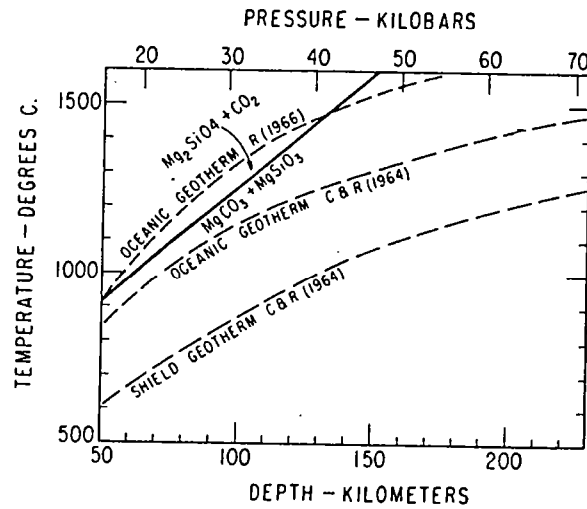


Figure I-5 : Comparaison de la courbe expérimentale $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + \text{CO}_2 \longleftrightarrow \text{MgCO}_3 + \text{MgSiO}_3$ montrant que l'assemblage forstérite + CO_2 n'est pas stable au moins dans les régions sous-continentales. Les géothermes sont représentés en trait pointillés. (d'après Newton and Sharp, 1975)

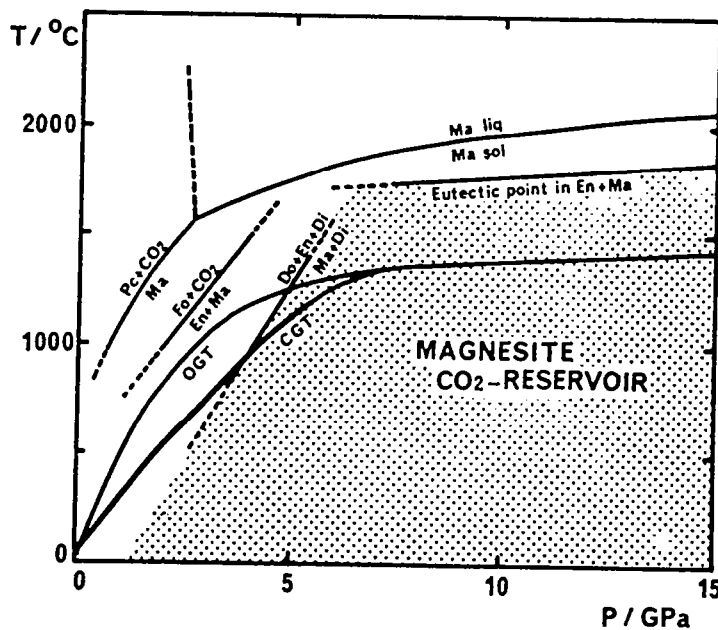


Figure I-6 : Stabilité de la magnésite dans un modèle de manteau contenant du CO_2 . OGT et CGT représentent les géothermes océanique et continental respectivement. La zone en grisé représente le champ de stabilité de la magnésite. Pe : périclase ; Ma : magnésite ; Fo : forstérite ; En : enstatite ; Do : dolomite ; Di : diopside (d'après Katsura and Ito, 1990)

Toutes ces différentes expériences tendent à montrer que les carbonates sont stables dans les conditions du manteau et peuvent jouer le rôle de réservoir de CO₂ dans les parties profondes de la terre. Ces expériences sont cependant limitées en pression : les pressions maximales sont de l'ordre de 30 kb environ (une centaine de km) le plus souvent et atteignent rarement plus de 12 GPa (environ 350 km). Tous les résultats ne concernent donc que la partie supérieure du manteau. Les données de plus hautes pression et température sont rares. Toutefois, des études récentes en cellules à enclumes de diamant montrent qu'à 30.4 GPa (environ 750 km) et environ 2100 K, l'aragonite reste stable : il n'y a ni décarbonatation, ni transition de phase (*Kraft et al.*, 1991). Ces mêmes auteurs n'observent aucune transition de phase dans la dolomite entre 28 GPa / 300 K et 14 GPa / 800 K.

F. Le but de cette étude

Dans ce travail, nous nous proposons d'étudier les carbonates et des assemblages silicate-carbonate typiques du manteau terrestre jusqu'à environ 40 GPa (ce qui représente une profondeur de 1000 km environ) et à haute température. L'ensemble de ces données nous permettra de discuter de la stabilité des carbonates dans le manteau inférieur de la terre et donc leur possible rôle de réservoir du carbone. Ce travail participe ainsi à l'effort récent de la communauté scientifique dans l'acquisition de données de haute pression sur les carbonates.

Chapitre II

Structure des carbonates et méthodes de caractérisation

<i>Nom</i>	<i>composition</i>	<i>groupe d'espace</i>	<i>paramètres de maille</i>
Calcite	CaCO ₃	R $\bar{3}$ c	a = 4,989 Å, c = 17,062 Å
Magnésite	MgCO ₃	R $\bar{3}$ c	a = 4,6332 Å, c = 15,015 Å
Sidérite	FeCO ₃	R $\bar{3}$ c	a = 4,6935 Å, c = 15,3860 Å
Smithsonite	ZnCO ₃	R $\bar{3}$ c	a = 4,6533 Å, c = 15,028 Å
Rhodochrosite	MnCO ₃	R $\bar{3}$ c	a = 4,777 Å, c = 15,67 Å
Oravite	CdCO ₃	R $\bar{3}$ c	a = 4,930 Å, c = 16,27 Å
Dolomite	CaMg(CO ₃) ₂	R $\bar{3}$	a = 4,8092 Å, c = 16,020 Å
Ankérite	CaFe(CO ₃) ₂	R $\bar{3}$	a = 4,824 Å, c = 16,132 Å
Kutnahorite	CaMn(CO ₃) ₂	R $\bar{3}$	a = 4,85 Å, c = 16,34 Å
Aragonite	CaCO ₃	Pmcn	a = 4,959 Å, b = 7,968 Å, c = 5,741 Å
Withérite	BaCO ₃	Pmcn	a = 5,314 Å, b = 8,904 Å, c = 6,430 Å
Sroutianite	SrCO ₃	Pmcn	a = 5,107 Å, b = 8,414 Å, c = 6,029 Å
Cérusite	PbCO ₃	Pmcn	a = 5,195 Å, b = 8,436 Å, c = 6,152 Å

Tableau II-1 : Nom, composition, groupe d'espace et paramètres de maille des principaux carbonates anhydres. (d'après les fiches JCPDS)

Chapitre II : Structure des carbonates et méthodes de caractérisation

A. Cristallochimie et polymorphisme des carbonates

1. Structure des carbonates

L'ion carbonate est un groupement triangulaire plan : l'atome de carbone est au centre d'un triangle équilatéral dont chaque sommet est occupé par un oxygène. Le groupement CO_3^{2-} constitue l'unité de construction de base de tous les carbonates, et contrôle la plupart de leurs propriétés. Les liaisons entre le carbone central et les oxygènes sont très fortes, mais cependant pas aussi fortes que les liaisons covalentes dans CO_2 . L'angle O-C-O dans les différents carbonates varie très peu autour de la valeur idéale de 120° (Zemann, 1981). En présence de l'ion hydrogène, le groupement carbonate peut devenir instable et se décomposer pour donner du dioxyde de carbone et de l'eau selon : $2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$. Cette réaction explique l'effervescence observée lorsque de l'acide (HCl par exemple) entre en contact avec la calcite.

Les carbonates anhydres se classent en trois groupes différents en fonction de leur structure : le groupe de la calcite, le groupe de la dolomite, et le groupe de l'aragonite. Les principaux carbonates de ces différents groupes sont présentés dans le Tableau II-1. Il existe d'autres carbonates anhydres qui possèdent des structures différentes et donc des groupes d'espace différents. Ces carbonates n'ayant pas fait l'objet de cette étude, leurs structures et leurs compositions ne seront pas abordées.

1. Les carbonates rhomboédriques

Pour décrire les carbonates rhomboédriques, deux systèmes de notation existent, rhomboédrique ou hexagonal. La maille primitive la plus petite pour la calcite et la dolomite (et les carbonates de structures identiques), est une maille rhomboédrique contenant 2 CaCO_3 et 1 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ respectivement. Une maille rhomboédrique est entièrement définie par deux paramètres, la longueur d'une arête a_r et α_r qui est l'angle entre deux quelconques des trois arêtes formant le sommet du rhomboèdre. Comme la droite passant par les deux sommets du rhomboèdre est un axe d'ordre 3, tous les points

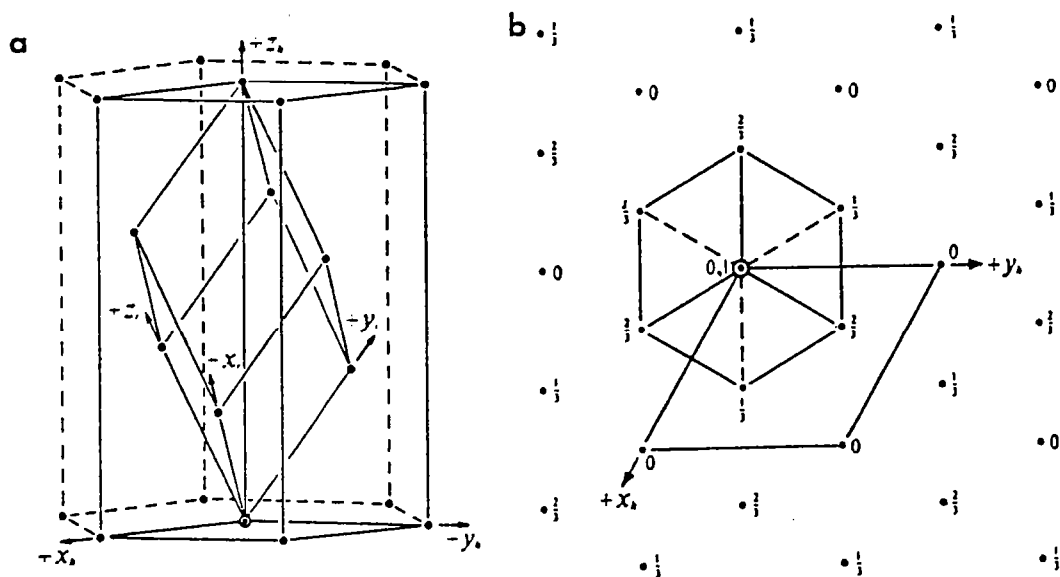


Figure II-1 : Relation entre la maille rhomboédrique et la maille hexagonale :
a. vue de côté ; b. vue de dessus. (d'après International Tables for X-ray
Crystallography, vol I)

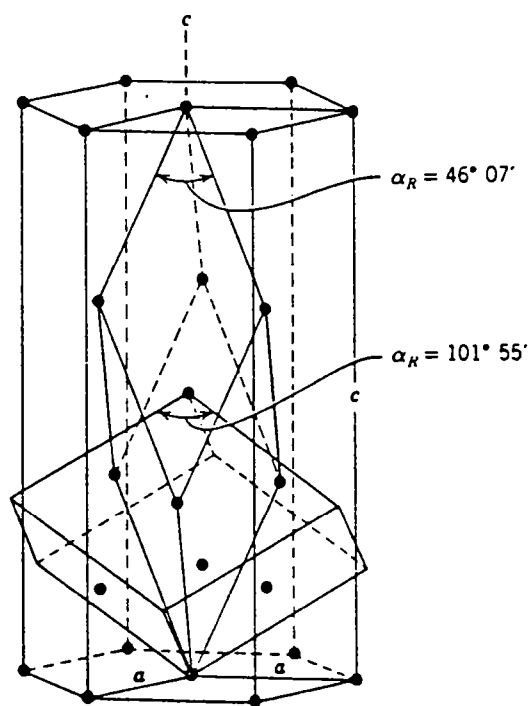


Figure II-2 : Relation entre la maille rhomboédrique vraie et la maille
morphologique dans la calcite. Notez que la maille vraie est deux fois plus
haute que la maille morphologique. La maille hexagonale est aussi
représentée. (d'après Hurlbut and Klein, 1977)

du réseau peuvent aussi bien être décrits dans un système d'axes hexagonal. Le rhomboèdre peut avoir deux orientations possibles par rapport aux axes hexagonaux. Pour les carbonates, la convention est de prendre pour maille hexagonale, une maille de même hauteur que la maille rhomboédrique correspondante (Figure II-1). La maille hexagonale contient alors 6 CaCO_3 ($Z = 6$) et 3 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ($Z = 3$) pour la calcite et la dolomite respectivement.

Le système d'axes hexagonaux est plus simple d'utilisation. Les trois axes **a**, tous perpendiculaires à **c**, ont la même longueur et forment entre eux un angle de 120° . Cette maille permet une meilleure visualisation des aspects géométriques de la structure cristalline, particulièrement de plans situés à différents niveaux le long de l'axe **c**. C'est pourquoi, dans les publications récentes, la notation dans le système hexagonal est généralement utilisée.

Dans des publications plus anciennes, on trouve parfois encore une autre notation. Elle utilise une maille rhomboédrique qui est soit la vraie maille primitive, soit une maille morphologique. Cette dernière, représentée figure II-2, est inutilisée depuis parce qu'il ne s'agit pas d'une maille unitaire correcte. Une maille morphologique correcte existe cependant, mais la longueur de l'arête **a**, est deux fois plus grande que celle représentée sur la figure II-2.

Pour décrire des plans dans la maille hexagonale, quatre indices de Miller-Bravais doivent être utilisés, et la notation devient, (hkil), avec $h+k+i = 0$. Certains auteurs omettent l'indice **i**, même s'il permet d'identifier avec certitude l'utilisation du système de notation hexagonal ; parfois **i** est remplacé par un point. Quatre indices seront également utilisés dans le cas de notation d'axes, de directions, le troisième indice **i** étant toujours l'opposé de la somme des deux premiers.

Les expressions suivantes permettent de convertir les indices d'un système à l'autre:

$$\begin{array}{ll} \mathbf{h}_h = \mathbf{h}_r - \mathbf{k}_r & \mathbf{h}_r = 2/3 \mathbf{h}_h + 1/3 \mathbf{k}_h + 1/3 \mathbf{l}_h \\ \mathbf{k}_h = \mathbf{k}_r - \mathbf{l}_r & \mathbf{k}_r = -1/3 \mathbf{h}_h + 1/3 \mathbf{k}_h + 1/3 \mathbf{l}_h \\ \mathbf{l}_h = \mathbf{h}_r + \mathbf{k}_r + \mathbf{l}_r & \mathbf{l}_r = -1/3 \mathbf{h}_h - 2/3 \mathbf{k}_h + 1/3 \mathbf{l}_h \end{array}$$

La transformation des coordonnées des atomes est la suivante :

$$\begin{array}{ll} \mathbf{x}_h = 2/3 \mathbf{x}_r - 1/3 \mathbf{y}_r - 1/3 \mathbf{z}_r & \mathbf{x}_r = \mathbf{x}_h + \mathbf{z}_h \\ \mathbf{y}_h = 1/3 \mathbf{x}_r + 1/3 \mathbf{y}_r - 2/3 \mathbf{z}_r & \mathbf{y}_r = -\mathbf{x}_h + \mathbf{y}_h + \mathbf{z}_h \\ \mathbf{z}_h = 1/3 \mathbf{x}_r + 1/3 \mathbf{y}_r + 1/3 \mathbf{z}_r & \mathbf{z}_r = -\mathbf{y}_h + \mathbf{z}_h \end{array}$$

Les paramètres de maille sont convertis selon :

$$\begin{array}{ll} \mathbf{a}_h = 2\mathbf{a}_r \sin(\alpha_r/2) & \mathbf{a}_r = 1/3 (3\mathbf{a}_h^2 + \mathbf{c}_h^2)^{1/2} \\ \mathbf{c}_h = (9\mathbf{a}_r^2 - 3\mathbf{a}_h^2)^{1/2} & \sin(\alpha_r/2) = \mathbf{a}_h/2\mathbf{a}_r \end{array}$$

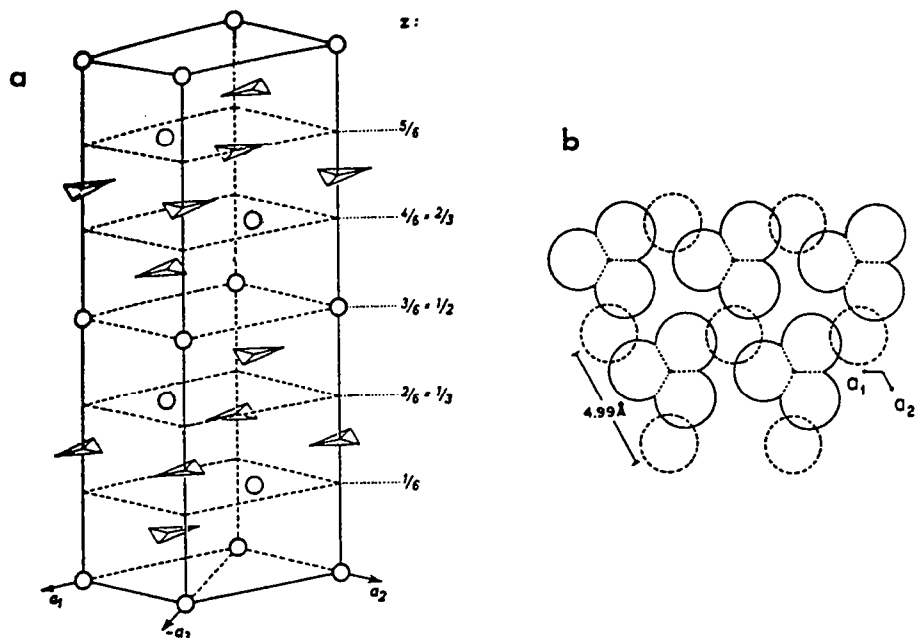


Figure II-3 : Maille de la calcite.

a. Maille hexagonale. Les cercles ouverts représentent les cations Ca^{2+} et les triangles, les groupements CO_3^{2-} . La position des plans de cations le long de l'axe c est donnée sur la droite de la figure. (d'après Lippmann, 1973)

b. Projection selon l'axe c des groupements CO_3^{2-} . Les groupements CO_3^{2-} ont tous la même orientation dans un même plan. Les cercles en pointillés représentent les cations du plan situé au-dessus du plan des CO_3^{2-} . (d'après Shannon et Prewitt, 1969)

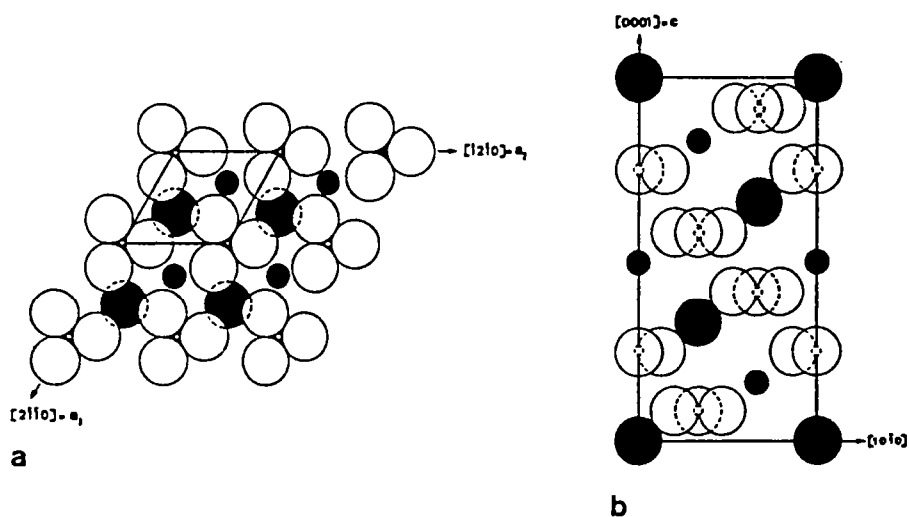


Figure II-4 : Structure de la dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$.

a. Projection selon l'axe $[0001]$

b. Projection selon $[\bar{1}2\bar{1}0]$

La maille est indiquée dans chacune des représentation. Les grands cercles évidés, les petits cercles évidés, les gros points noirs et les petits points noirs représentent respectivement O, C, Ca et Mg. (d'après Van Tendeloo et al., 1985)

Par la suite, seule la notation dans le système hexagonal sera utilisée pour les carbonates du groupe de la calcite et de la dolomite.

1.1. Groupe de la calcite

Les six carbonates du groupe de la calcite (calcite, magnésite, sidérite, smithsonite, rhodochrosite, otavite) sont isostructuraux, de groupe d'espace $R\bar{3}c$ (D_{3d}^6).

La structure de la calcite, une des premières à avoir été analysée aux rayons X par Bragg (1914), est de type NaCl distordue (structure B1) : les groupements triangulaires CO_3^{2-} occupent les sites de l'ion sphérique Cl^- , et Ca^{2+} ceux de Na^+ . La forme triangulaire du groupement CO_3^{2-} est à l'origine de la symétrie rhomboédrique. Les groupements CO_3^{2-} sont dans des plans perpendiculaires à l'axe d'ordre 3 (axe *c* dans le système hexagonal) (figure II-3). Les cations Ca^{2+} sont situés dans des plans intermédiaires. Les différents plans contenant les groupements carbonates et ceux contenant les cations sont empilés alternativement le long de l'axe *c*. Les cations sont en coordinence 6, c'est-à-dire qu'ils sont au centre d'un octaèdre dont les sommets sont occupés par les oxygènes des groupements CO_3^{2-} . D'autre part, chaque oxygène est relié à deux ions Ca^{2+} et à un ion carbonate CO_3^{2-} .

Dans CaCO_3 , le rapport des rayons Ca/O vaut 0,707, ce qui est très proche de la valeur limite entre les coordinences 6 et 9 (0,732) (Hurlbut et Klein, 1977). Ceci explique que CaCO_3 existe sous deux formes structurales distinctes, la structure calcite avec Ca en coordinence 6, et la structure aragonite dans laquelle Ca est entouré de 9 oxygènes (coordinence 9).

Les paramètres structuraux des différents carbonates de ce groupe sont reportés dans le tableau II-1.

Du point de vue composition, une analyse en poids d'oxyde d'une calcite CaCO_3 pure donne : $\text{CaO} = 56\%$, et $\text{CO}_2 = 44\%$. Une composition de magnésite pure donne $\text{MgO} = 47,8\%$ et $\text{CO}_2 = 52,2\%$ en poids d'oxydes. Pour la sidérite pure, on a $\text{FeO} = 62,1\%$ et $\text{CO}_2 = 37,9\%$, en poids d'oxydes.

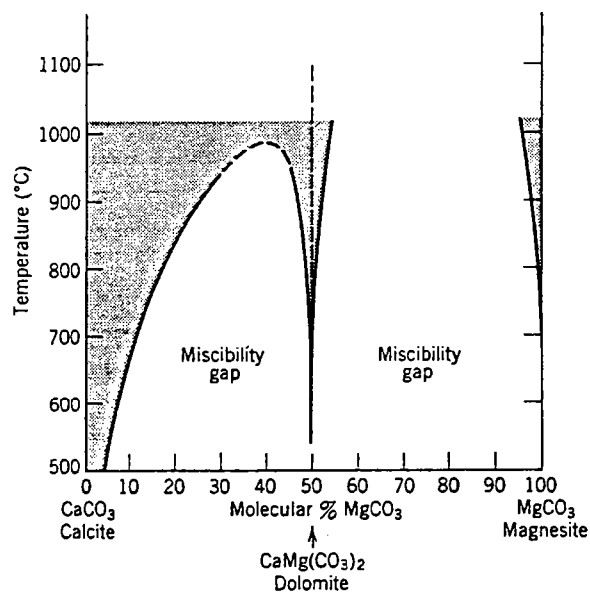


Figure II-5 : Le système CaCO_3 - MgCO_3 sous pression partielle de CO_2 (ce qui permet d'éviter la décarbonatation). La ligne en pointillés verticale correspond à la composition idéale de la dolomite. Les solutions solides sont indiquées en grisé. (d'après Goldsmith, 1959)

1.2. Groupe de la dolomite

Le groupe de la dolomite comprend la dolomite, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, l'ankérite $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$, et la kutnahorite $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$. Ces trois carbonates sont isostructuraux de groupe d'espace $R\bar{3} (C_{3i}^2)$.

La structure de la dolomite est semblable à celle de la calcite ; les groupements CO_3^{2-} sont dans des plans empilés le long de l'axe c (figure II-4). Mais, dans la dolomite, les couches de Ca^{2+} et Mg^{2+} alternent le long de l'axe c . On a donc la succession suivante : une couche de groupements CO_3^{2-} , une couche de cations Ca^{2+} , une couche de CO_3^{2-} , une couche de cations Mg^{2+} , et ainsi de suite. La grande différence de taille entre les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} (33%) explique la position des cations dans des plans distincts et alternés. Comme les plans contenant les Ca^{2+} et les Mg^{2+} ne sont pas équivalents, les axes d'ordre 2 présents dans la calcite n'existent pas, et la symétrie est ainsi réduite. Les autres carbonates de ce groupe ont la même structure que la dolomite, Mg^{2+} étant remplacé par Fe^{2+} dans l'ankérite, et par Mn^{2+} dans la kutnahorite.

La composition de la dolomite est intermédiaire entre celle de la calcite et de la magnésite, mais ceci n'implique pas l'existence de solutions solides complètes entre CaCO_3 et MgCO_3 . Dans la structure dolomite, particulièrement à basse température, chaque cation divalent occupe une position structurale distincte. A plus haute température (au dessus de 700°C), la dolomite présente quelques faibles variations de composition par rapport à la composition idéale $\text{Ca} : \text{Mg} = 1$ (figure II-5). Pour des températures supérieures à 1000°C - 1100°C , une solution solide complète existe entre la calcite et la dolomite, mais pas entre la dolomite et la magnésite (*Goldsmith, 1959 ; Goldsmith et Heard, 1961 ; Goldsmith et Newton, 1969*)

La composition d'une dolomite pure est $\text{CaO} = 30,4\%$, $\text{MgO} = 21,7 \%$, $\text{CO}_2 = 47,9\%$ (en % de poids d'oxydes), celle d'une ankérite pure, $\text{CaO} = 25,9\%$, $\text{FeO} = 33,3\%$, $\text{CO}_2 = 40,8\%$ (en poids d'oxydes).

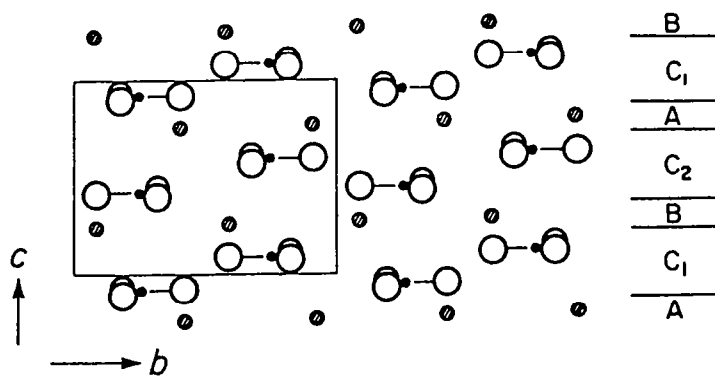


Figure II-6 : Projection de la structure de l'aragonite sur le plan (100) montrant sa structure en couches. (d'après Speer, 1983)

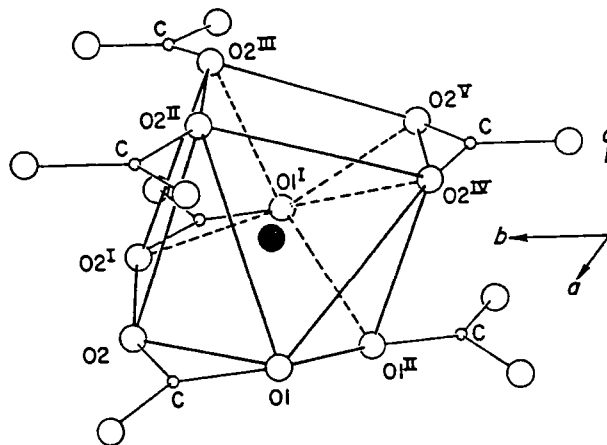


Figure II-7 : Le polyèdre de coordination AO_9 dans les carbonates orthorhombiques montrant la relation entre le cation et les oxygènes des groupements CO_3 . La numérotation des oxygènes est de Dickens et Bowen (1971). (d'après Speer, 1983)

2. Les carbonates orthorhombiques, le groupe de l'aragonite

Lorsque le groupement CO_3^{2-} est combiné à des cations divalents de taille plus grande (rayon ionique $> 1,0 \text{ \AA}$), le rapport des rayons ne permet pas en général une coordination 6 stable. Il en résulte une structure orthorhombique. C'est la structure type de l'aragonite décrite par *Bragg* (1924) dont le groupe d'espace Pmcn (D_{2h}^{16}) a été déterminé par *Wyckoff* (1925). CaCO_3 se présente sous deux types de structures, la calcite et l'aragonite, Ca^{2+} étant un ion un peu grand pour être en coordination 6 (calcite), et un peu petit à température ambiante pour être en coordination 9 (aragonite). Il en résulte que la calcite est la forme thermodynamiquement stable de CaCO_3 à température ambiante. Pour les carbonates ayant des cations plus grands, tels BaCO_3 , SrCO_3 et PbCO_3 , la structure aragonite est stable à température ambiante.

Dans l'aragonite, les couches de cations Ca^{2+} sont empilées régulièrement le long de l'axe c dans des plans perpendiculaires à cet axe. Ces couches sont séparées par des couches doubles de carbonates (fig. II-6). Dans ces deux couches successives, les groupements CO_3^{2-} n'ont pas la même orientation. Ils subissent une rotation de 60° d'une couche à l'autre. Dans les carbonates du groupe de l'aragonite, le groupement CO_3^{2-} n'est pas planaire (*De Villiers*, 1971), l'atome de carbone n'est pas dans le plan formé par les trois atomes d'oxygène. Le déplacement de l'atome de carbone se fait perpendiculairement au plan des oxygènes c'est-à-dire parallèlement à l'axe c . Ce déplacement est de $0,026 \text{ \AA}$ pour l'aragonite, et de $0,006 \text{ \AA}$ pour la withérite et la strontianite. Chaque Ca^{2+} est entouré de 9 oxygènes (fig. II-7). Les cations forment un empilement presque hexagonal compact à l'origine de la symétrie pseudohexagonale. La maille primitive contient quatre groupements formulaires ($Z = 4$).

L'aragonite, plus dense que la calcite, est stable à plus haute pression. Dans les conditions de pression et de température ambiantes, la structure aragonite n'est pas la forme thermodynamiquement stable du carbonate de calcium.

La structure de la withérite (BaCO_3) a été déterminée par *Colby et La Coste* (1935). La withérite pure a une composition $\text{BaO} = 77,7\%$, $\text{CO}_2 = 22,3\%$ (en % de poids d'oxydes).

La structure de la strontianite a été étudiée par *De Villiers* (1971). Sa composition au pôle pur donne $\text{SrO} = 70,2\%$, $\text{CO}_2 = 29,8\%$ (en % de poids d'oxydes).

Colby et La Coste (1933) ont déterminé la structure de la cérosite. La cérosite a une composition au pôle pur : $\text{PbO} = 83,5\%$, $\text{CO}_2 = 16,5\%$ (en % de poids d'oxydes)

L'ensemble des paramètres de maille est reporté tableau II-1.

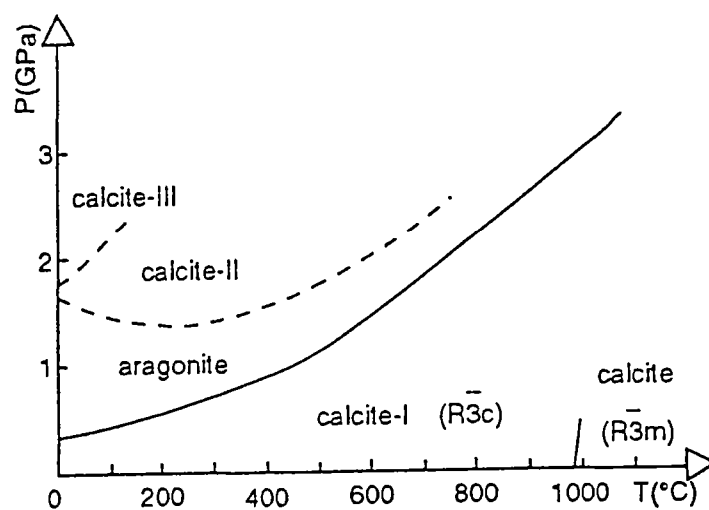


Figure II-8 : Diagramme de phase de la calcite.

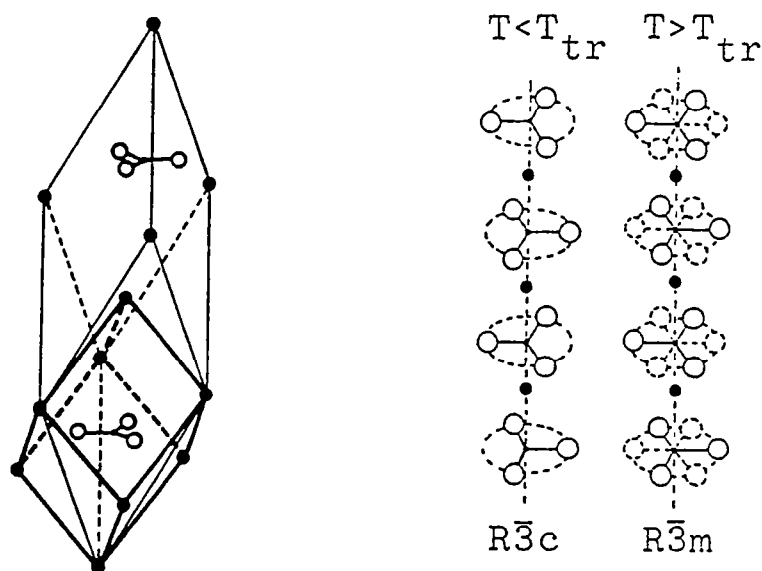


Figure II-9 : Structures de la calcite en dessous et au dessus de la température de transition. La maille rhomboédrique de basse température est représentée en trait fin, celle de haute température en trait gras. (d'après Reeder et al., 1988 et Schmahl et Salje, 1989)

II. Les transitions de phase dans les carbonates

1. Les polymorphes de CaCO_3

Le carbonate de calcium cristallise dans le système rhomboédrique (calcite-I) ou dans le système orthorhombique (aragonite). Des études expérimentales ont montré que CaCO_3 possède de très nombreux autres polymorphes (Carlson, 1983 ; Redfern et al., 1989).

A pression atmosphérique (fig. II-8), la calcite-I de groupe d'espace $R\bar{3}c$ se transforme à environ 987°C en une forme de haute température désordonnée de groupe d'espace $R\bar{3}m$ (Boeke, 1912 ; Cohen et Klement, 1973 ; Mirwald, 1976 ; Mirwald, 1979 ; Dove et Powell, 1989 ; Redfern et al., 1989). Cette transition de phase est identique à celle, plus étudiée, du nitrate de sodium, NaNO_3 à 279°C (Schmahl, 1988 ; Reeder et al., 1988). Le trait structural important des carbonates du groupe $R\bar{3}c$ est la rotation de 60° des groupements CO_3^{2-} les uns par rapport aux autres dans des plans successifs le long de l'axe c . Au delà de la température de transition, cet alignement régulier est détruit par des mouvements aléatoires des ions CO_3^{2-} comme indiqué sur la partie droite de la figure II-9 (Neumann et Vogt, 1978). Mirwald (1979) a décrit une deuxième transition de phase à haute température aux environs de 800°C donnant un polymorphe intermédiaire appelé calcite-IV. En réalité, les données de diffraction X de Mirwald (1979) ne sont pas compatibles avec une telle transition. Les observations de Mirwald (1976, 1979) reflètent l'augmentation du désordre des groupements CO_3^{2-} dans la calcite $R\bar{3}c$ à des températures comprises entre 800°C et la température de transition, 987°C (Dove et Powell, 1989 ; Redfern et al., 1989). En d'autres termes, la calcite-IV n'est pas une vraie phase, et la calcite garde la symétrie $R\bar{3}c$ jusqu'à la première transition de phase reportée par Boeke (1912).

Pour des températures comprises entre 277 et 927°C , et pour des pressions de $0,5$ à $2,5$ GPa (fig. II-8), la calcite-I se transforme en aragonite (Carlson, 1983). D'autres résultats (Liu et Bassett, 1986 ; Kraft et al., 1991) montrent que l'aragonite est stable jusqu'à 40 GPa et 1727°C . Deux modèles existent pour décrire cette transition de phase. Gillet et Madon (1982) proposent un mécanisme de transition martensitique impliquant le mouvement de dislocations partielles dans les plans basaux, introduisant des défauts d'empilement entre ces plans et produisant les changements requis dans les structures de la calcite et de l'aragonite. Carlson et Rosenfeld (1981), Carlson (1982, 1983), et McTigue et Wenk (1985) pensent qu'un modèle de nucléation hétérogène et une croissance contrôlée par les interfaces dans des plans et des directions préférentiels est un mécanisme plus adéquat. D'autre part, Redfern et al. (1989) ont montré que la courbure

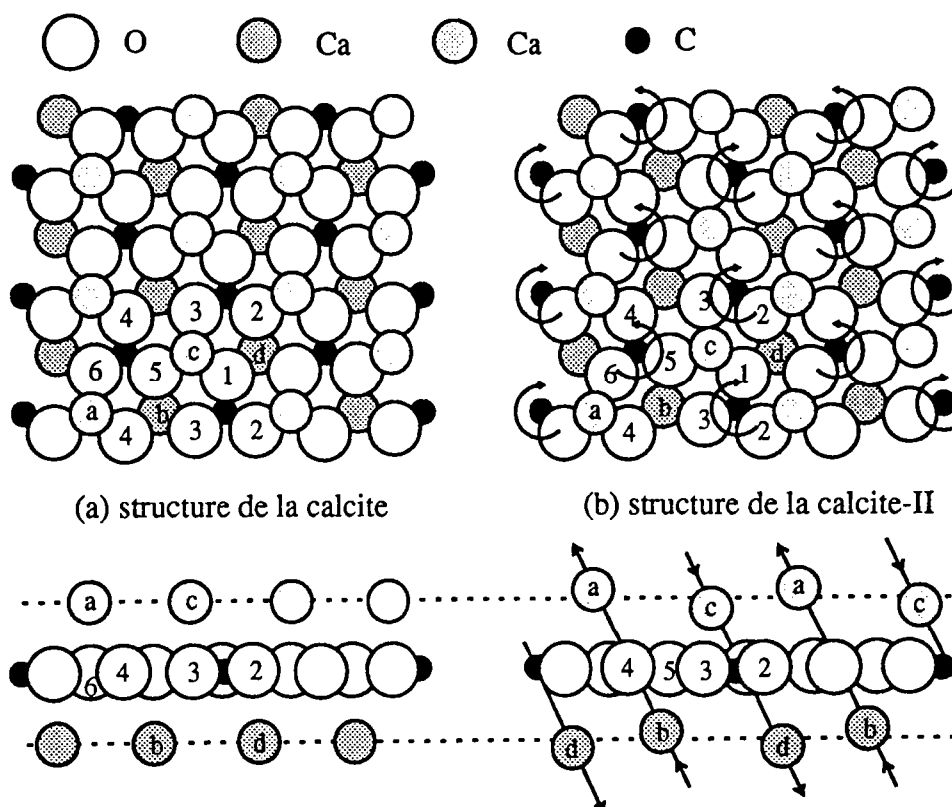


Figure II-10 : Illustration schématique montrant les relations entre les structures de la calcite et celle de la calcite-II. (a) projection selon l'axe c (en haut) et normale à l'axe c (en bas) de la calcite. (b) Même vue de la calcite-II. La transformation de la calcite en calcite-II résulte de la rotation de 11° des groupements carbonates et du déplacements des cations Ca^{2+} dans des plans parallèles à $(10\bar{1}4)$ comme indiqué sur la figure. (d'après Merrill and Bassett, 1975)

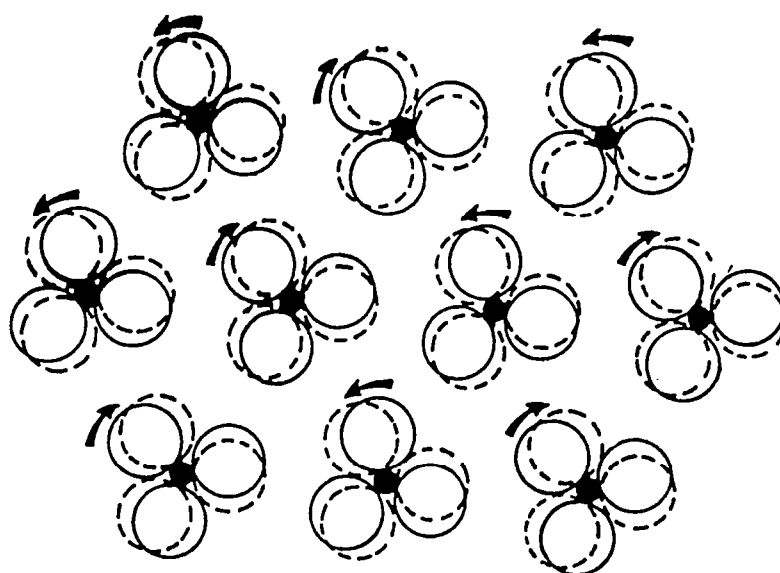


Figure II-11 : Rotation des groupements CO_3 autour de l'axe c lors de la transition calcite-I \rightarrow calcite-II. (d'après Vo-Thanh and Diep-The-Hung, 1985)

de la transition de phase calcite/aragonite est entièrement due à la transition $R\bar{3}c-R\bar{3}m$ de la calcite.

Des expériences de choc ont été réalisées par *Vizgirda et Ahrens* (1982) sur l'aragonite et *Ahrens et Gregson* (1964) et *Ahrens et al.* (1966) sur la calcite. *Vizgirda et Ahrens* (1982) observent une transition de phase dans l'aragonite, peut-être displacive, entre 5,5 et 7,6 GPa. De plus, pour des pressions de choc supérieures à 10 GPa, les Hugoniots de la calcite et de l'aragonite sont quasiment confondus, suggérant que les deux polymorphes se transforment en une même phase.

Dans la partie basses températures (de 300 à 600 K) / hautes pressions du diagramme de phase, la calcite-I se transforme, dans le champ de stabilité de l'aragonite, en calcite-II et calcite-III (*Bridgman*, 1939 ; *Davis*, 1964 ; *Fong et Nicol*, 1971 ; *Merrill et Bassett*, 1975 ; *Vo-Thanh et Lacam*, 1984) à 15 et 22 kbar respectivement (*Merrill et Bassett*, 1975). La calcite-II est monoclinique ($a = 6,334 \text{ \AA}$, $b = 4,948 \text{ \AA}$, $c = 8,033 \text{ \AA}$, $\beta = 107,9^\circ$) de groupe d'espace $P2_1/c$ (*Merrill et Bassett*, 1975). La calcite-III est orthorhombique ($a = 8,90 \text{ \AA}$, $b = 8,42 \text{ \AA}$, $c = 7,14 \text{ \AA}$), et son groupe d'espace n'a pas été déterminé (*Davis*, 1964). *Davis* (1964) propose que la calcite-III est un isomorphe de KNO_3 IV, de structure CsCl (B2) distordue comme NH_4NO_3 III. La transition calcite-I/calcite-II résulte de deux déplacements (*Merrill et Bassett*, 1975). Tout d'abord, une rotation de 11° de sens opposé des groupements CO_3^{2-} adjacents le long de l'axe c , et ensuite, de petits déplacements des cations Ca^{2+} dans le plan $(10\bar{1}4)$ de sens opposé d'un plan à l'autre comme cela est représenté sur la figure I-10. La rotation des groupements CO_3^{2-} s'effectue de la manière suivante : trois groupements CO_3^{2-} d'un même plan forment un triangle équilatéral ; les rotations s'effectuent dans le même sens à deux sommets du triangle, et dans le sens inverse au sommet opposé (fig. II-11). La rotation des groupements CO_3^{2-} est la cause principale de la transition.

Les études antérieures ont montré que les transitions calcite-I \longleftrightarrow calcite-II \longleftrightarrow calcite-III et calcite-I \longleftrightarrow polymorphe $R\bar{3}m$ sont presque instantanées et réversibles. De ce fait, aucun polymorphe, excepté la calcite-I et l'aragonite, n'a été trempé et observé dans les conditions de pression et de température ambiantes.

Le diagramme de phase des polymorphes de CaCO_3 n'a été établi que pour des conditions de pression et de température régnant dans la croûte terrestre (e. g. *Byrnes et Wyllie*, 1981 ; *Irving et Wyllie*, 1973 ; *Irving et Wyllie*, 1975), et seules quelques expériences à plus hautes pression et température (e. g. *Kraft et al.*, 1991 ; *Katsura et Ito*, 1990) permettent de présager de la stabilité des carbonates dans le manteau.

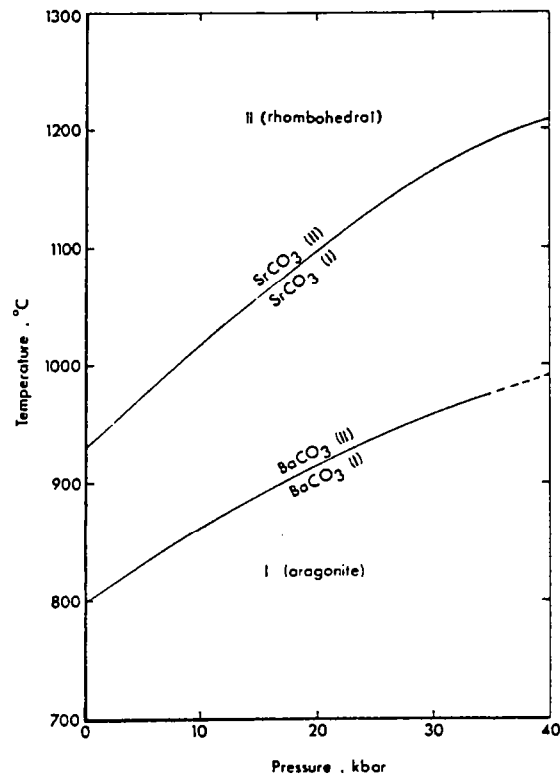


Figure II-12 : Diagramme de phase de SrCO_3 et BaCO_3 . (d'après Rapoport et Pistorius, 1967)

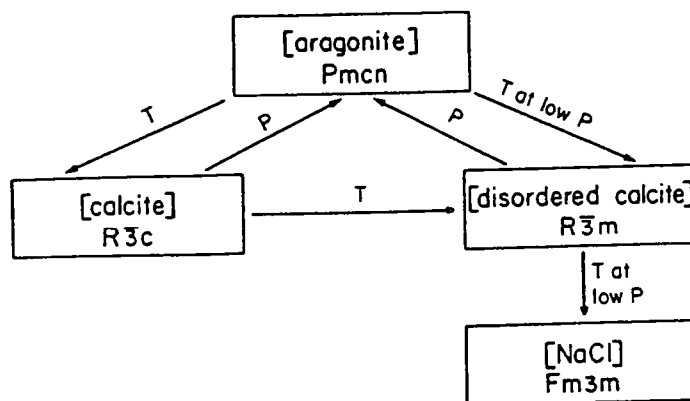


Figure II-13 : Représentations schématiques des relations de phase pour les structures ACO_3 . Les flèches indiquent les transitions de phase entre les différentes structures lors de l'augmentation de la pression (P) ou de la température (T). (d'après Speer, 1983)

2. Transition de phase dans les autres carbonates

Les transformations polymorphiques de SrCO_3 et BaCO_3 ont fait l'objet de plusieurs études utilisant des techniques adaptées aux mesures à hautes pressions et hautes températures. *Boeke* (1913), *Lander* (1949), *Moreau* (1964), *Chang* (1965) et *De Villiers* (1971) ont étudié, à hautes températures, les polymorphes hexagonaux de la withérite et de la strontianite. Les polymorphes cubiques de plus hautes températures ont été observés par *Lander* (1949) pour BaCO_3 , et *Baker* (1962) pour SrCO_3 . *Rapoport et Pistorius* (1967) ont étudié la transition de phase orthorhombique-hexagonal de BaCO_3 et SrCO_3 en fonction de la pression et de la température jusqu'à respectivement 1000°C-36 kbar et 1200°C-40 kbar (fig. II-12). La relation entre ces différents polymorphes est schématisée figure II-13. Tous ces polymorphes sont métastables. Les polymorphes hexagonaux, aussi appelés rhomboédriques, présentent des diagrammes de rayons X rappelant ceux de la calcite, mais la petite taille du paramètre c (SrCO_3 : $a = 5,092 \text{ \AA}$, $c = 9,53 \text{ \AA}$; BaCO_3 : $a = 5,205 \text{ \AA}$, $c = 10,55 \text{ \AA}$) et la disparition de la raie $11\bar{2}$ suggèrent un désordre rotationnel des cations.

A plus hautes températures, le polymorphe hexagonal se transforme en polymorphe cubique. Les formes cubiques appartiennent au groupe d'espace $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$. Pour le polymorphe cubique de BaCO_3 , le *National Bureau of Standards* (1960) donne $a = 6,959 \text{ \AA}$ à 1075°C ($Z=4$).

Weinbuch et al. (1992) ont étudié de 1 bar à 7 kbar, les transitions de phase orthorhombique/hexagonal et hexagonal/cubique dans le système BaCO_3 - SrCO_3 . Ils donnent les températures suivantes pour les différentes transitions de phase :

	orthorhombique/hexagonal	hexagonal/cubique
BaCO_3	793°C-808°C	962°C-969°C
SrCO_3	924°C-935°C	—

Les transitions de phase dans la cérusite (PbCO_3) n'ont pas à ma connaissance fait l'objet d'études spécifiques. Cependant dans leur étude sur les transitions de phase dans des solutions solides de carbonates incluant la cérusite, *Chang et Brice* (1972) suggèrent qu'une phase métastable rhomboédrique existerait pour des températures supérieures à 650°C, aux environs de 800°C.

A ma connaissance, il n'existe aucune donnée sur le comportement du carbonate de cadmium (otavite) à hautes températures. Ceci est certainement en partie dû à la décarbonatation rapide de l'échantillon lorsque la température augmente.

III. Les carbonates étudiés

Tous les échantillons étudiés ont été analysés par diffraction des rayons X afin de contrôler leur nature et leur structure.

Groupe de la calcite

Deux types d'échantillons de **calcite** ont été utilisés. Il s'agit soit d'une poudre commerciale pure de CaCO_3 de structure calcite commercialisée par Merck®, soit de spaths d'Islande, c'est-à-dire de rhomboèdres parfaits totalement translucides et incolores. L'échantillon naturel a également une composition de pôle pur.

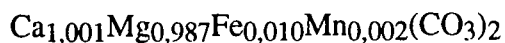
La **magnésite** provient de la localité de Brumado (État de Bahia). Il s'agit du même échantillon que celui utilisé par *Humbert et Plicque* (1972) dans leur étude sur les propriétés élastiques des carbonates rhomboédriques. L'analyse chimique donne une composition très proche du pôle pur, cette magnésite contenant moins de 0.01% de Mn.

La **smithsonite** provient de la collection de minéralogie de l'Université de Rennes I. Sa composition est voisine du pôle pur. Il s'agit de minéraux totalement translucides et incolores.

L'**otavite** se présente sous forme de poudre. Elle nous a été gracieusement fournie par Nancy Ross (University College of London) qui en a fait une étude par diffraction X. Cet échantillon est particulièrement pur.

Groupe de la dolomite

De ce groupe, seule la dolomite a été étudiée. La **dolomite** choisie pour les différentes expériences provient de la localité d'Eugui (Navarra), en Espagne. Elle a déjà fait l'objet de nombreuses études. *Barber et al.* (1981) ont travaillé sur la déformation de monocristaux de cette dolomite, *Reeder et Wenk* (1983) ont affiné les paramètres de maille de dolomites thermiquement désordonnées, *Reeder et Markgraf* (1986) ont étudié cette dolomite à hautes températures et *Ross et Reeder* (1992) l'ont étudiée à hautes pressions. La dolomite d'Eugui est bien ordonnée et sa composition est proche de la composition idéale (*Reeder et Wenk*, 1983) :



Les observations de microscopie électronique à transmission montrent qu'elle est homogène (*Reeder et Nakajima*, 1982) et possède peu de défauts cristallins (*Barber et al.*, 1981 ; *Reeder et Wenk*, 1983).

Les différents cristaux utilisés sont des rhomboèdres parfaits, translucides et presque incolores. Les cristaux plus grands (> 1 cm) sont très légèrement bleutés.

Groupe de l'aragonite

L'**aragonite** choisie dans le cadre de ce travail est celle qui présentait le moins de fluorescence en spectroscopie Raman.

Deux types d'échantillons de **withérite** ont été étudiés. Il s'agit d'une poudre synthétique commerciale chimiquement pure ou de cristaux translucides et incolores provenant de Wesphalie qui nous ont été gracieusement fournis par J. M. Malézieux (Université de Bordeaux).

La **strontianite** est un cristal de la collection de minéralogie de l'Université de Rennes 1.

La **cérusite** est une poudre synthétique commerciale de grande pureté.

B. Méthodes de caractérisation

Deux méthodes ont permis d'étudier les carbonates qui sont, soit issus de synthèses expérimentales, soit étudiés dans des conditions in situ. Ces techniques d'études, la microscopie électronique en transmission (MET) et la spectrométrie Raman possèdent chacune leurs propres atouts utilisés à des fins spécifiques. Ces deux méthodes d'études sont décrites dans les lignes qui suivent.

I. La microscopie électronique à transmission

Le microscope électronique à transmission (MET ou TEM en abréviation anglo-saxonne) est un outil de choix pour l'observation d'échantillons issus de synthèses expérimentales. Il fournit, sur des zones très petites, plusieurs informations :

- Une image sur laquelle on observe les défauts cristallins et les joints de grains (à très haute résolution, on observe directement les plans atomiques),
- Des clichés de diffraction qui donnent des informations sur la structure cristalline et sur l'orientation cristallographique du matériau étudié,
- L'analyse des rayons X émis de l'interaction des électrons avec l'échantillon donne une analyse chimique qualitative ou quantitative lorsqu'une calibration a été effectuée, grâce à un détecteur de rayons X placé sur le microscope.

Toutes ces informations sont bien sûr complémentaires et amènent à bonne connaissance cristallographique et chimique de l'échantillon à très petite échelle.

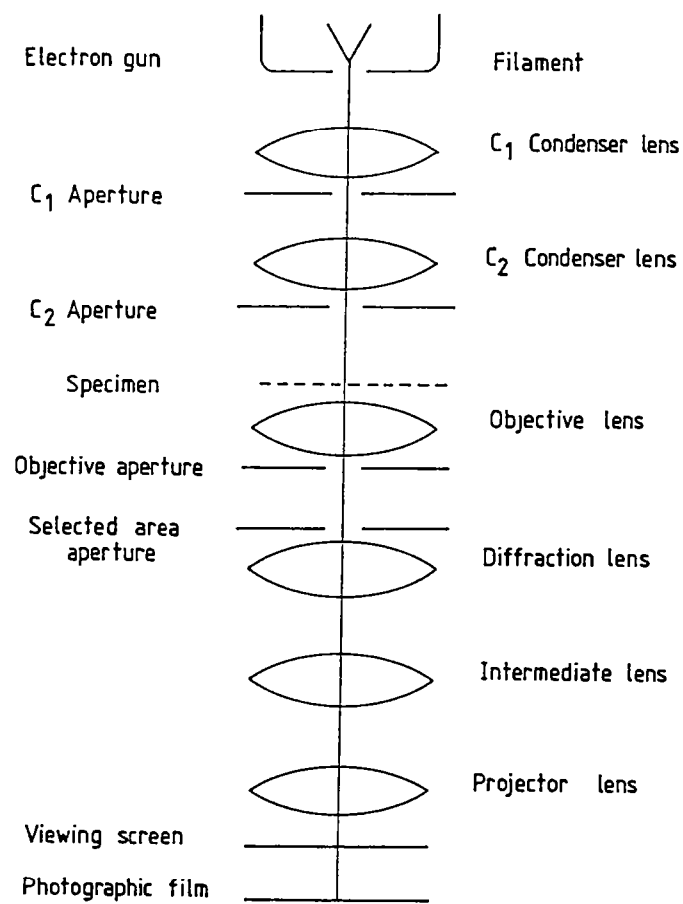


Figure II-14 : Schéma d'un microscope électronique en transmission.

1. Fonctionnement du MET

Le microscope électronique à transmission est constitué d'un canon à électron et d'une série de lentilles électromagnétiques. Les électrons sont produits par effet thermoélectrique au niveau d'une cathode. Le plus souvent, il s'agit d'un filament de tungstène, et si une brillance particulière est exigée, d'un monocristal d'hexaborure de lanthane (LaB_6). Les électrons sont ensuite accélérés par une tension (sur les microscopes utilisés ici, 200 kV) établie entre la cathode et une anode métallique. Une troisième électrode (Wehnelt) située entre les deux premières permet de donner une forme de faisceau fin.

Le faisceau ainsi formé est diaphragmé et focalisé à l'aide de diaphragmes et de lentilles électromagnétiques. Il arrive ainsi sur l'échantillon placé dans l'entrefer d'une pièce polaire qui constitue la lentille objectif (fig. II-14).

La longueur d'onde associée des électrons, lorsque la tension d'accélération est de 200 kV, est 0,0251 Å. Les énergies des électrons ainsi accélérés laissent prévoir des interactions avec les couches électroniques profondes et les noyaux du matériau irradié. De plus, les longueurs d'onde permettent des phénomènes d'interférence liés à la périodicité du réseau cristallin. Les nombreuses interactions possibles entre électrons et échantillon sont schématisées figure II-15.

2. Analyse X

L'interaction des électrons incidents avec le potentiel électromagnétique du noyau et les électrons des atomes constituant l'échantillon provoque une décélération des électrons incidents et donc une perte d'énergie (interaction inélastique). Cette énergie perdue est réémise sous la forme d'un rayonnement X continu.

Les électrons peuvent également interagir avec les électrons des couches électroniques internes et éjecter un électron. La lacune ainsi formée est immédiatement remplie par un électron d'une couche supérieure. La différence d'énergie de l'électron changeant ainsi de couche est transformée en un photon X d'énergie caractéristique de l'atome excité. La caractérisation en énergie et en intensité du rayonnement X émis permet une analyse chimique qualitative et quantitative du matériau irradié.

Les rayons X arrivent sur une diode constituée par un cristal de silicium dopé au lithium et provoquent un photocourant proportionnel à leur énergie. Un système électronique permet ensuite d'obtenir le spectre d'émission X. Les aires sous les pics sont mesurées par calcul du fond continu et génération de gaussiennes, ou par comparaison avec des spectres étalon. Des facteurs correctifs entre concentration apparente et concentration réelle sont ensuite appliqués. Les programmes de correction

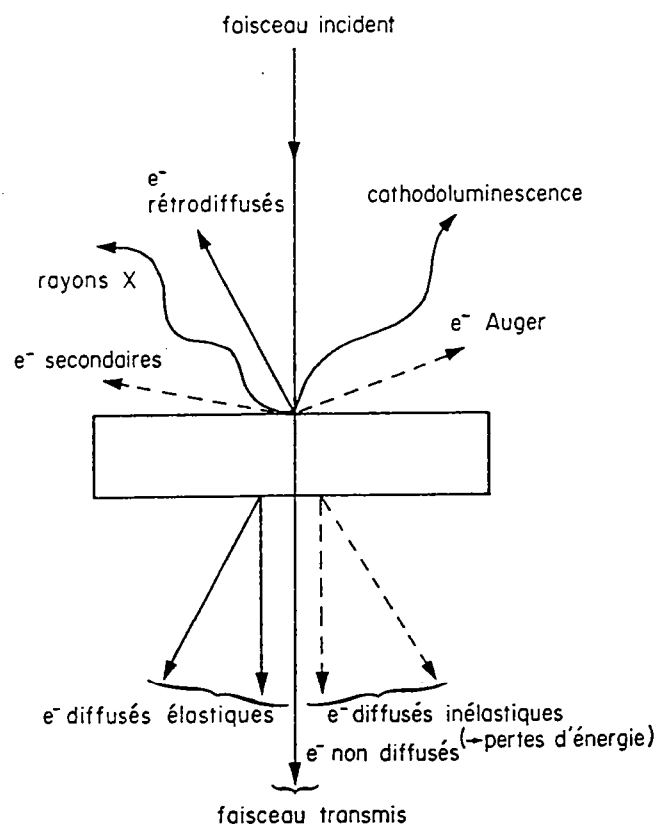
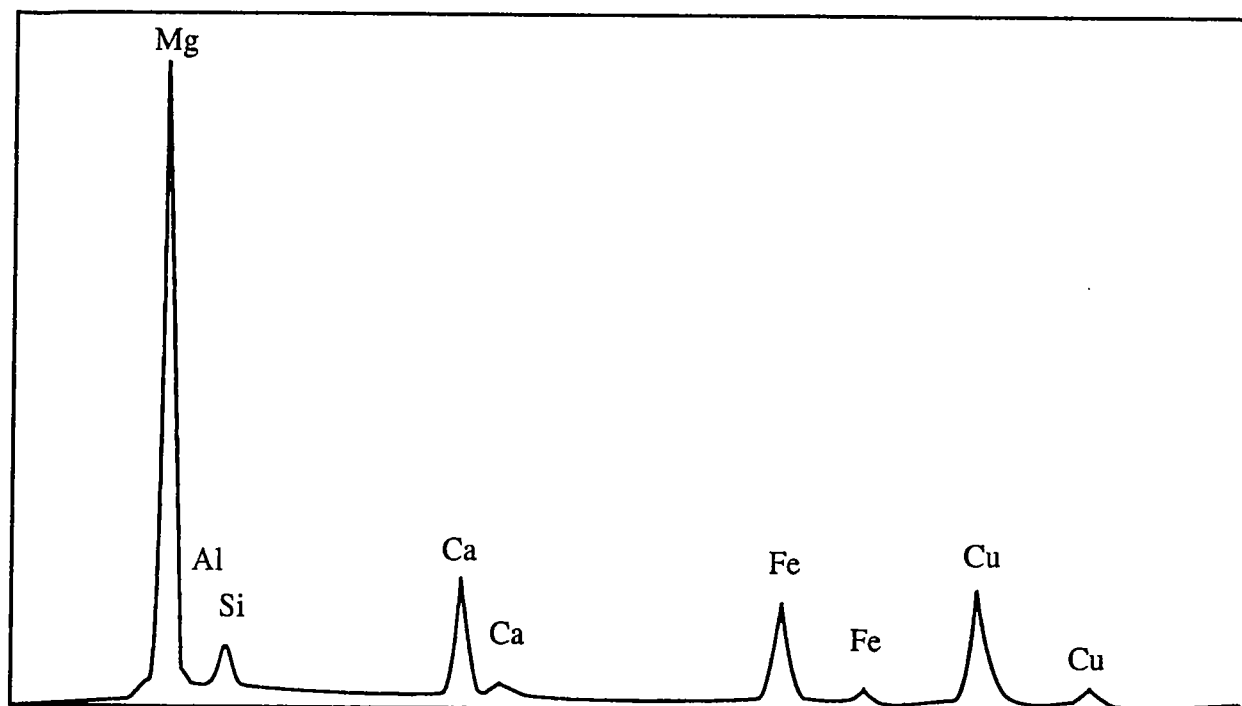


Figure II-15 : Représentation schématique des interactions des électrons avec l'échantillon. (d'après Willaime, 1987)



Elément	Intensité	Facteur de correction	% atome	% éléments	% poids d'oxyde	formule
Si-K	163	1,000	1,36	1,83	3,92	SiO ₂
Fe-K	450	0,971	1,68	4,50	5,79	FeO
Mg-K	2390	1,919	43,85	50,38	83,97	MgO
Ca-K	505	0,797	2,18	4,18	5,85	CaO
Mn-K	0	0,955	0,00	0,00	0,00	MnO
Ti-K	0	0,876	0,00	0,00	0,00	TiO ₂
Al-K	16	1,322	0,136	0,19	0,25	Al ₂ O ₃
Cr-K	0	0,910	0,00	0,00	0,00	Cr ₂ O ₃

Figure II-16 : Spectre d'analyse X et analyse associée d'une magnésite. Le cuivre provient du porte-objet. On note la présence d'éléments (Ca, Si) provenant des minéraux environnants de composition CaSiO_3 , de structure pérovskite. (Echantillon ENDOL 200)

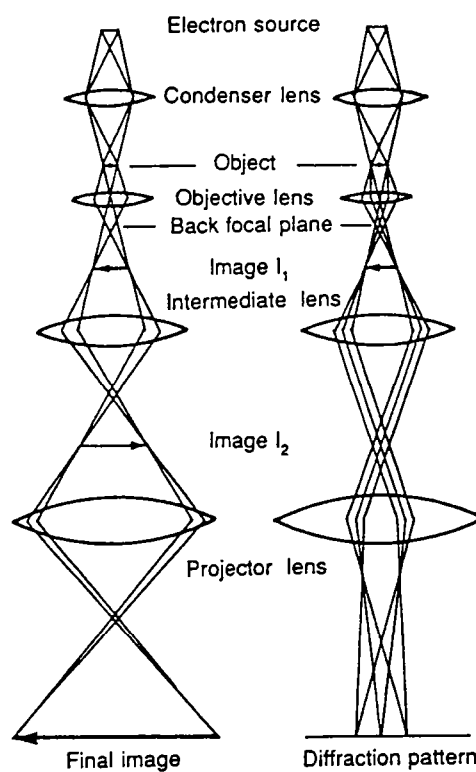


Figure II-17 : Trajets du faisceau d'électron en mode image et en mode diffraction dans un microscope électronique en transmission. (d'après McLaren, 1991)

utilisés sont ceux proposés par le fabricant, et les analyses ne peuvent donc être que semi-quantitatives et non quantitatives. Pour que les analyses soient quantitatives, il faut calibrer au préalable l'analyse avec des échantillons de composition connue afin d'effectuer les corrections adéquates.

Un exemple de spectre d'analyse X obtenu sur un microscope électronique en transmission est présenté figure II-16.

3. Électrons transmis et électrons diffractés

Dans un cristal, les ondes électroniques diffusées élastiquement (sans perte d'énergie) interfèrent et produisent des intensités importantes dans des directions déterminées (diffraction de Bragg). Parmi les électrons élastiques ayant traversé l'échantillon, on distingue un faisceau d'électrons transmis, parallèle au faisceau incident, et des faisceaux d'électrons diffractés selon la loi de Bragg :

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

où d_{hkl} est la distance entre les plans d'une même famille qui diffractent (distance interréticulaire),

θ , l'angle de Bragg,

λ , la longueur d'onde du faisceau incident,

et n , un nombre entier positif.

La mise en évidence simultanée de tous les faisceaux (diagramme de diffraction) donne des informations sur la périodicité du cristal. La formation d'une image avec plusieurs faisceaux donne des informations sur la structure du cristal (en particulier à fort grossissement, on parle alors de microscopie électronique à haute résolution car l'arrangement des atomes ou des groupes d'atomes est observé) tandis que la formation d'une image avec un seul faisceau (transmis ou un des faisceaux diffractés) permet de caractériser les défauts du cristal. La visualisation d'une image ou du diagramme de diffraction sur l'écran se fait par changement d'excitation du système de lentilles intermédiaires situé après l'objectif (fig. II-17).

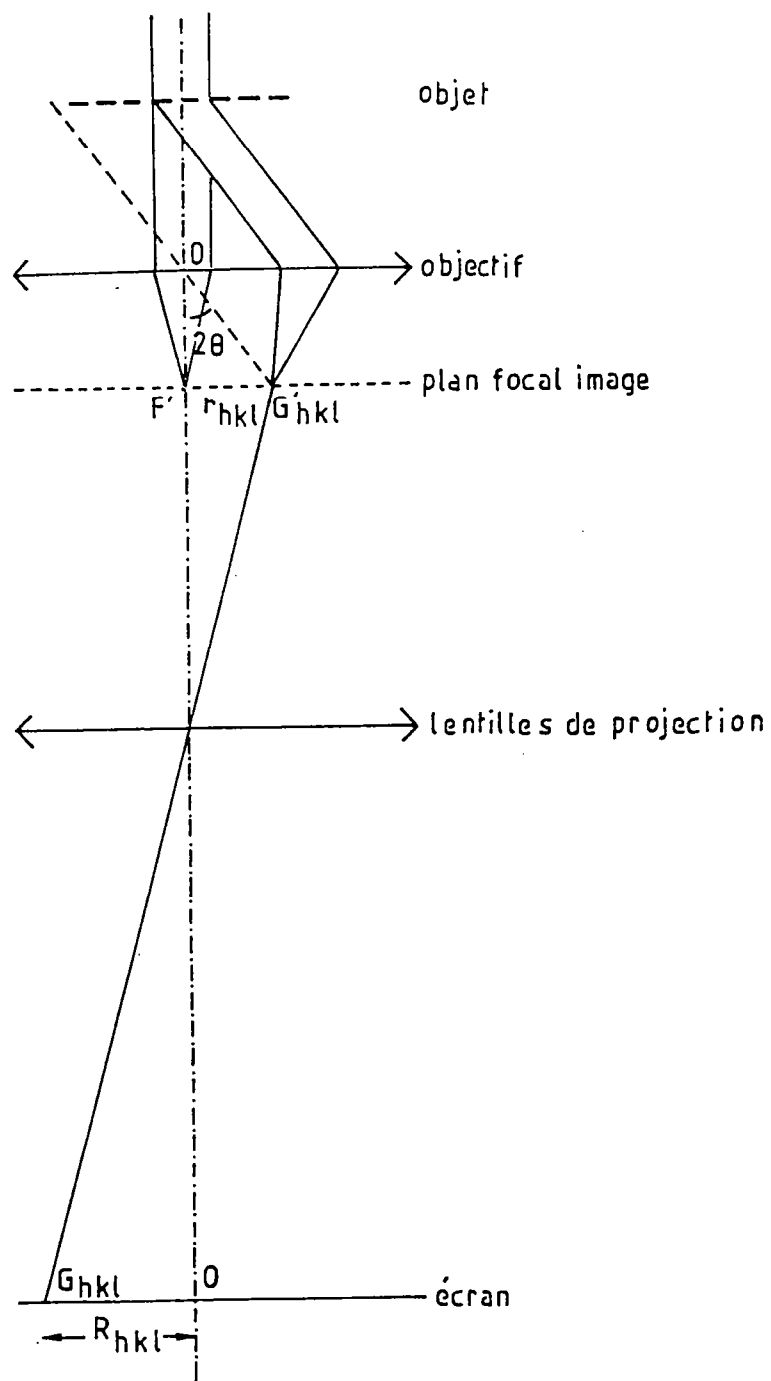


Figure II-18 : Formation d'un diagramme de diffraction. (d'après Gandais, 1987)

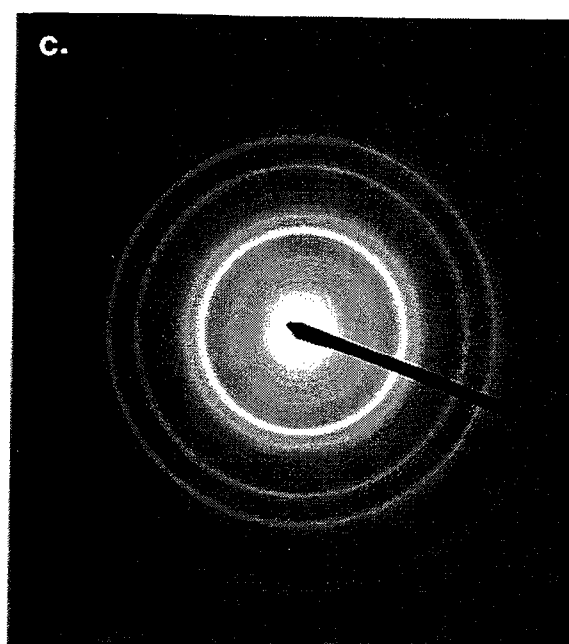
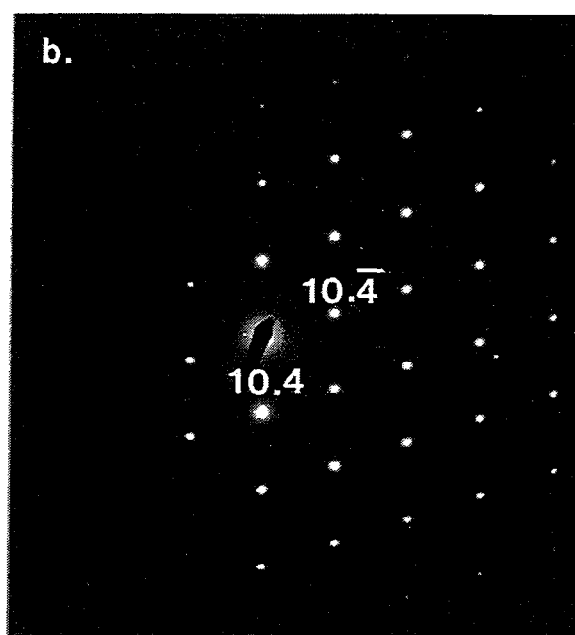
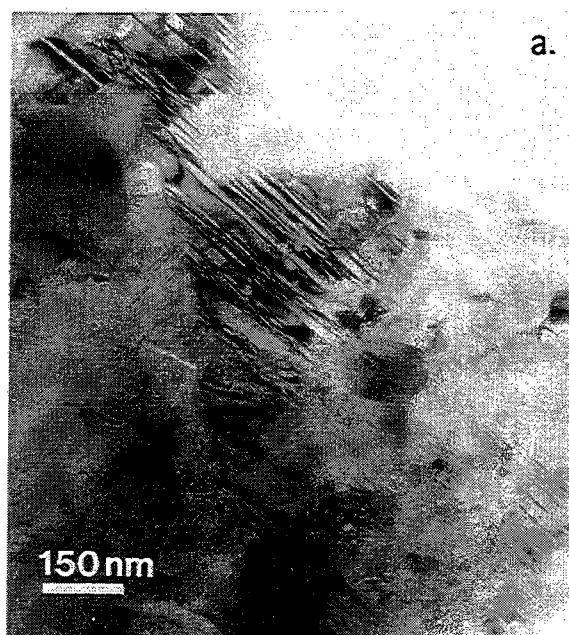


Figure II-19 : (a) Image montrant les limites entre grains ainsi que des défauts. Ces défauts sont ici des macles observées dans les grains de calcite. (b) Diffraction d'un cristal. On distingue toutes les taches de diffraction. Ce cliché est indexé en magnésite avec $L\lambda = 2,87 \text{ \AA cm}$. (c) Diffraction d'une poudre très fine. On obtient des anneaux concentriques. Ce cliché s'indexe parfaitement en cuivre (qui est le support des échantillons) avec $L\lambda = 2,74 \text{ \AA cm}$. L'anneau le plus intense correspond à $d_{200} = 2,07 \text{ \AA}$.



Les diagrammes de diffraction sont constitués d'un ensemble de points situés à une distance R_{hkl} de la tache centrale du cliché (fig. II-18). Cette distance est inversement proportionnelle à la distance d_{hkl} séparant les différents plans d'une même famille qui sont en position de Bragg selon :

$$d_{hkl} = L\lambda/R_{hkl}$$

où L est la longueur de caméra (distance entre le plan qui diffracte et l'écran).

On indexe ainsi les différentes taches de diffraction. Les clichés de diffraction apportent plusieurs informations :

- La détermination du caractère cristallin (taches de diffraction), polycristallin (anneaux de poudre) ou amorphe (anneau diffus) du grain observé,
- La caractérisation d'une espèce minérale à partir des différentes distances interréticulaires calculées,
- La différenciation de minéraux de paramètres voisins mais de modes de réseau différents
- L'orientation du cristal par rapport aux axes fixes du microscope, et l'orientation relative des différents plans entre eux.

Une image et son cliché de diffraction associé sont présentés figure II-19.

Le lecteur est invité à se reporter à l'ouvrage de la SFMC (Initiation à la microscopie électronique en transmission, C. Willaime, 1987) ainsi qu'à celui de McLaren (Transmission electron microscopy of minerals and rocks, 1991) pour une description détaillée des différentes techniques de microscopie électronique.

Ainsi, la microscopie électronique fournit des données structurales et chimiques à très petite échelle, et constitue un outil parfaitement adapté à l'observation d'échantillons issus de synthèses en cellule à enclumes de diamant (cf. chapitre suivant).

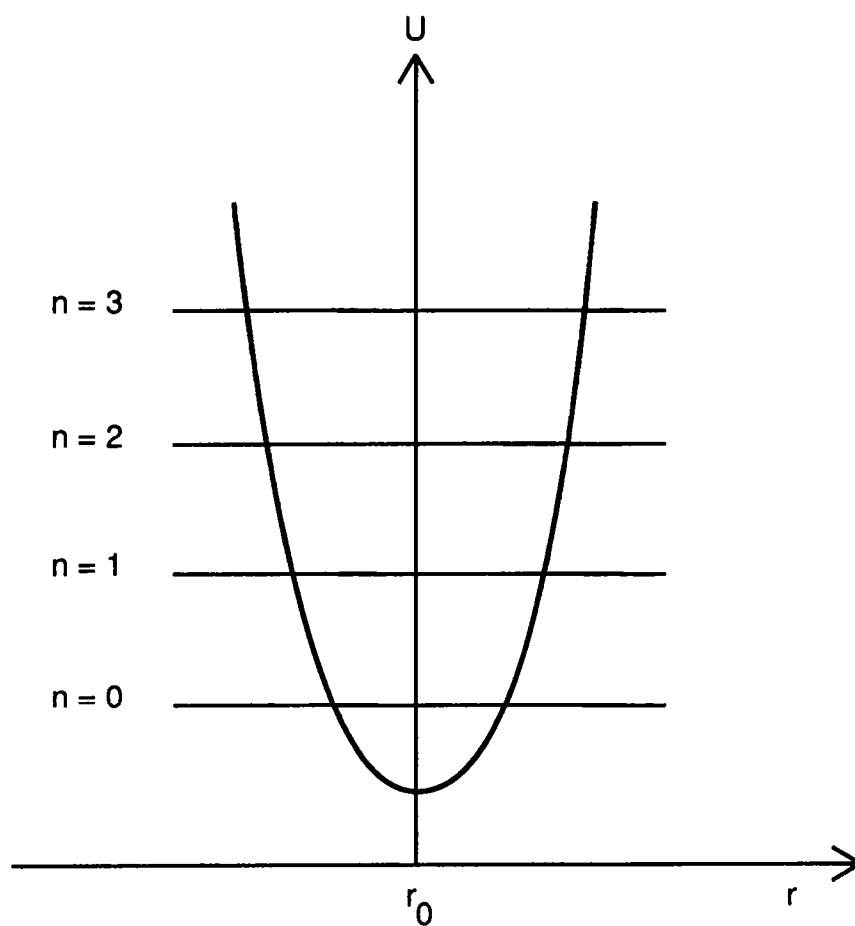


Figure II-20 : potentiel harmonique d'une liaison chimique et niveaux d'énergie de l'oscillateur harmonique

II. Spectroscopie Raman

1. Principe

Un matériau cristallin est constitué d'un arrangement tridimensionnel et périodique d'atomes tous reliés entre eux par des liaisons chimiques. Chaque atome vibre dans les trois directions de l'espace. L'interaction d'ondes électromagnétiques avec les vibrations atomiques donne lieu entre autres à des spectres d'absorption ou de réflexion infrarouge et à des spectres de diffusion Raman ou Brillouin. Les spectroscopies vibrationnelles fournissent ainsi des informations cristallographiques et dynamiques.

2. Vibrations dans un cristal

2.1. Cas d'une molécule diatomique

Les vibrations atomiques dépendent de la nature des atomes et de leur arrangement dans la structure cristalline. Le modèle de l'oscillateur harmonique est le plus simple pour décrire une molécule diatomique. Il consiste à représenter les atomes par des masses ponctuelles m_1 et m_2 , reliées par un ressort de constante de raideur k et de longueur au repos r_0 . L'énergie potentielle (fig. II-20) est alors une fonction quadratique du déplacement Δr et s'écrit :

$$U = \frac{1}{2} k (\Delta r)^2$$

La fréquence de vibration de l'oscillateur harmonique ainsi défini est :

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

où μ est la masse réduite de l'oscillateur : $\mu = (m_1 m_2) / (m_1 + m_2)$, ν_0 est exprimé en Hz ou s^{-1} .

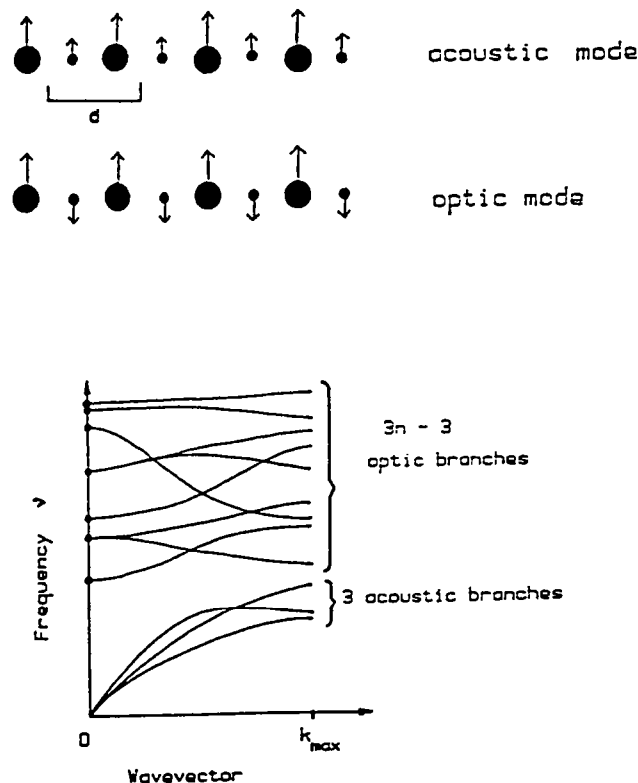


Figure II-21 : Modes acoustiques et modes optiques.

a. Les vibrations du réseau pour lesquelles tous les atomes vibrent en phase dans la même direction sont les modes acoustiques. Il y en a trois dans les cristaux.

b. Dans les cristaux contenant plus d'un atome par maille, les modes pour lesquels les atomes de la maille vibrent dans des directions opposées (comme ceci est illustré pour une molécule diatomique) sont appelés modes optiques parce que ces mouvements peuvent induire des changements du moment dipolaire et donc interagir avec la lumière.

c. Diagramme de dispersion des phonons dans un cristal. Seules les vibrations du réseau de grande longueur d'onde (proches de $k=0$) peuvent être actives en infra-rouge ou en Raman, à cause de la grande longueur d'onde de la lumière comparée aux distances inter atomiques. Ces vibrations sont marquées par un point. (d'après McMillan et Hofmeister, 1988)

Ce modèle ne rend pas compte de l'interaction d'une onde électromagnétique avec les vibrations moléculaires. Il faut passer à une description quantique. La résolution de l'équation de Schrödinger montre que l'énergie (E_n) d'un oscillateur est une fonction discontinue ; elle ne peut prendre que des valeurs discrètes :

$$E_n = h\nu_0 \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

où ν_0 est la fréquence de vibration de l'oscillateur harmonique, n un entier et h la constante de Planck.

Les différents niveaux d'énergie sont équidistants et espacés d'une énergie $\Delta E = h\nu_0$. L'énergie minimale correspond à l'état fondamental ($n = 0$) et vaut $E_0 = 1/2 h\nu_0$. Ainsi, à $T=0$ K, les atomes ne sont pas immobiles, tous les systèmes moléculaires ont une énergie de vibration résiduelle E_0 qui contribue à leur énergie interne.

La population des niveaux d'énergie N_n des états vibrationnels est fonction de la température et suit la distribution de Maxwell-Boltzmann :

$$\frac{N_n}{N_0} = \frac{e^{-(E_n - E_0)/kT}}{1 + \sum_{i=1}^n e^{-(E_i - E_0)/kT}}$$

où k est la constante de Boltzmann et T la température.

2.2. Molécule polyatomique

Dans une molécule constituée de N atomes, la résolution de l'équation de mouvement donne $3N$ solutions, chaque atome disposant d'un degré de liberté dans les trois directions de l'espace.

Six degrés de liberté sont associés aux translations (3) et aux rotations (3) (il n'y en a que 5 dans le cas d'une molécule linéaire, dont deux sont associés aux rotations). Dans les $3N-6$ autres cas, les atomes vibrent en phase autour de leur position d'équilibre, le centre de masse de la molécule demeurant fixe. Ces vibrations correspondent aux modes normaux. Dans l'approximation harmonique, elles sont indépendantes tandis qu'elles sont couplées dans le cas général (modèle anharmonique).

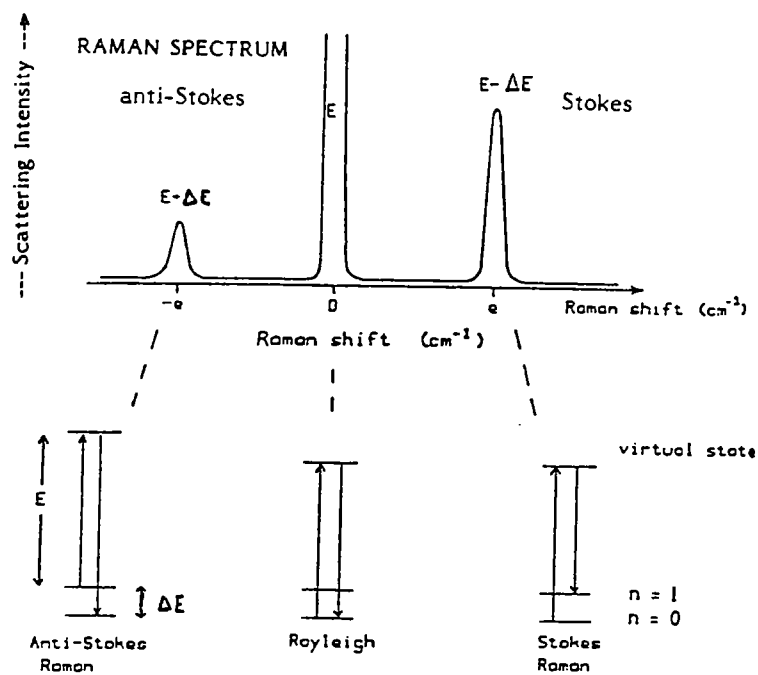


Figure II-22 : Spectre de diffusion de la lumière : rayonnement Rayleigh d'énergie E et diffusion Raman Stokes ($E - \Delta E$) et anti-Stokes ($E + \Delta E$). (d'après McMillan et Hofmeister, 1988)

2.3. Dans un cristal

La dynamique d'un cristal peut être étudiée en assimilant le cristal à une macromolécule polyatomique. La périodicité du réseau cristallin permet de réduire l'étude des vibrations à la maille élémentaire, un cristal étant composé en général de n mailles primitives contenant chacune N atomes. Chaque atome correspond à trois oscillateurs harmoniques vibrant dans les trois directions de l'espace. Chaque maille considérée comme une molécule, aura $3N$ modes normaux parce que les translations et les rotations de la molécule deviennent des modes de vibration lorsque la molécule est intégrée dans un réseau cristallin. Les vibrations du cristal sont décrites par les mouvements relatifs des atomes dans les mailles adjacentes. Ces mouvements prennent la forme d'ondes se propageant dans le cristal qui sont appelées vibrations du réseau, dont la longueur d'onde est déterminée par les relations de phase entre atomes de mailles voisines. Une telle onde est quantifiée et le quantum d'énergie est appelé phonon. Le phonon a un vecteur d'onde \mathbf{k} ($\mathbf{k} = 2\pi/\lambda$ où λ est la longueur d'onde).

En raison des symétries de translation du réseau, le domaine des valeurs de \mathbf{k} est limité et possède la périodicité de l'espace réciproque dont la maille élémentaire est appelée première zone de Brillouin. Quand les mailles adjacentes du réseau direct vibrent en phase, \mathbf{k} est nul (ce qui correspond au centre de la zone de Brillouin) ; \mathbf{k} est maximum lorsqu'elles sont en opposition de phase. La variation de fréquence ν d'un photon lorsqu'il traverse l'espace des vecteurs d'onde donne lieu à un phénomène de dispersion : la relation (ν, \mathbf{k}) forme pour chaque mode de vibration une "branche" (fig. II-21) :

- acoustique si $\nu = 0$ quand $\mathbf{k} = 0$ (les atomes se déplacent tous dans la même direction). Il existe une branche acoustique pour chacune des trois directions de l'espace : il y a donc 3 modes acoustiques.

- optique dans la cas contraire ($3N-3$ si N est la nombre d'atomes de la maille réduite). Ce sont ces modes qui interagissent avec la lumière et qui peuvent posséder une activité Raman ou infrarouge. Les mouvements atomiques peuvent être décrits par rapport à la direction de propagation du phonon comme étant la somme d'une composante longitudinale (LO, parallèle à la direction de propagation) et de deux composantes transverses (TO, perpendiculaires à la direction de propagation).

L'étude des vibrations peut être simplifiée en distinguant au sein de la maille, des entités moléculaires dont l'identité vibrationnelle est préservée. Ceci suppose des liaisons chimiques fortes, de type covalente, à l'intérieur de la molécule, et faibles à l'extérieur. C'est la cas par exemple de SiO_4 ou Si_2O_7 dans les silicates, ou de CO_3 dans les carbonates. Les vibrations qui reproduisent les modes normaux de la molécule à l'état libre sont dits modes internes tandis que les translations et les rotations d'ensemble de la molécule sont dits modes externes.

2.4. Interaction des vibrations moléculaires avec une onde électromagnétique

En spectroscopie Raman, une onde monochromatique (en général un faisceau laser) est focalisée sur l'échantillon. La plus grande partie du faisceau incident est réfléchié tandis qu'une faible partie (10^{-3} du faisceau incident) est diffusée par les différents atomes de l'échantillon étudié. La diffusion est principalement une diffusion élastique (sans perte ni gain d'énergie), c'est la diffusion Rayleigh. Une très faible proportion du faisceau diffusé (10^{-6} du faisceau incident) est diffusée de manière inélastique (avec perte ou gain d'énergie) : c'est la diffusion Raman. La diffusion Rayleigh est la plus favorisée, alors que les diffusions Raman Stokes et anti-Stokes sont très peu probables.

La variation d'énergie ΔE au cours de l'interaction est mesurée en nombre d'onde (cm^{-1}), relativement au faisceau incident et résulte de transitions énergétiques du système diffusant (fig. II-22) :

- soit du niveau fondamental $n = 0$ à un niveau excité n d'énergie supérieure ; le photon diffusé possède alors une énergie $\Delta E = h(\nu - \nu_0)$ et donne lieu à l'émission d'une raie Raman Stokes
- soit d'un niveau excité n au niveau fondamental, l'énergie du photon diffusé est $h(\nu + \nu_0)$ et la raie émise, une raie Raman anti-Stokes.

A une température donnée, la répartition en niveaux d'énergie d'un ensemble de molécules obéit à une distribution de Maxwell-Boltzmann et seules celles se trouvant dans un état excité pourront donner une transition anti-Stokes. Cela explique que les raies Stokes soient plus intenses que les raies anti-Stokes.

Un formalisme plus détaillé de l'absorption infrarouge et de la diffusion Raman consiste à étudier les interactions du champ électrique de l'onde électromagnétique incidente avec les moments dipolaires des vibrations concernées et les tenseurs de polarisabilité α des molécules (e.g. Poulet et Mathieu, 1970 ; McMillan, 1985 ; McMillan et Hofmeister, 1988). Une vibration sera active en Raman si l'une au moins des composantes du tenseur de polarisabilité n'est pas nulle.

3. Prédiction de l'activité Raman

Le nombre, la symétrie et l'activité Raman ou infrarouge des $3N-3$ modes optiques dépendent du type de mouvements atomiques impliqués dans les vibrations (un changement de dipôle électrique ou de polarisabilité) et donc de la symétrie de la maille réduite : ils sont prédits par des méthodes de dénombrement qui font intervenir la théorie des groupes (Cotton, 1968 ; Fateley et al., 1972). D'autres ouvrages comme ceux de Poulet et Mathieu (1970) et Kahan (1971) traitent de ces notions de manière très complète.

La symétrie d'une molécule est entièrement décrite par ses opérateurs de symétrie (axes de rotation, miroir, ...) qui forment un groupe au sens mathématique appelé groupe moléculaire G_M . L'état vibratoire de la molécule est décrit par les déplacements de chaque atome dans les trois directions de l'espace, qui, combinés aux éléments de symétrie, donnent un ensemble de matrices constituant une représentation dite mécanique Γ_M du groupe moléculaire G_M .

La représentation mécanique est ensuite décomposée en représentations irréductibles (ces matrices ne peuvent plus être transformées en un ensemble d'ordre inférieur). Cette décomposition donne les espèces de symétrie auxquelles appartiennent les modes normaux de la molécule déterminant leurs activités Raman, infrarouge ou leurs inactivités. A chaque représentation irréductible est associé aucun, un ou plusieurs modes de vibration. Une transition est active en infrarouge si le mode normal impliqué appartient à la même représentation qu'une ou plusieurs coordonnées cartésiennes. Elle sera active en Raman si le mode normal impliqué appartient à la même représentation qu'une ou plusieurs composantes du tenseur de polarisabilité.

Il existe deux méthodes de dénombrement pour les solides cristallins :

- La première méthode, dite du *groupe facteur*, développée par Bhagavantam et Venkatarayudu (1939, 1941), considère la maille comme une seule molécule à N atomes dont la symétrie est celle du groupe ponctuel : cela revient à appliquer la démarche précédente à la maille primitive et à classer l'ensemble des $3N$ vibrations suivant les représentations irréductibles du groupe ponctuel cristallographique. C'est une méthode générale qui permet de prédire le nombre de modes actifs en Raman et en infrarouge.

- La seconde, appelée *méthode du site* (Halford, 1946 ; Horning, 1948 ; Winston et Halford, 1949), décompose les contributions de chaque entité moléculaire dans le cristal. Cette méthode est beaucoup plus détaillée, et permet de classer les modes en modes internes et en modes externes (aussi appelés modes de réseau).

L'application de ces techniques est détaillée dans de nombreux travaux, tels ceux de *Lazarev* (1972) sur les silicates, d'*Iishi* (1978) sur la forstérite, de *Malézieux* (1985) sur les spinelles de synthèse et les chromites naturelles, de *Le Cléac'h* (1989) sur la lawsonite et les épidotes, de *Gillet et al.* (1989) sur la glaucophane.

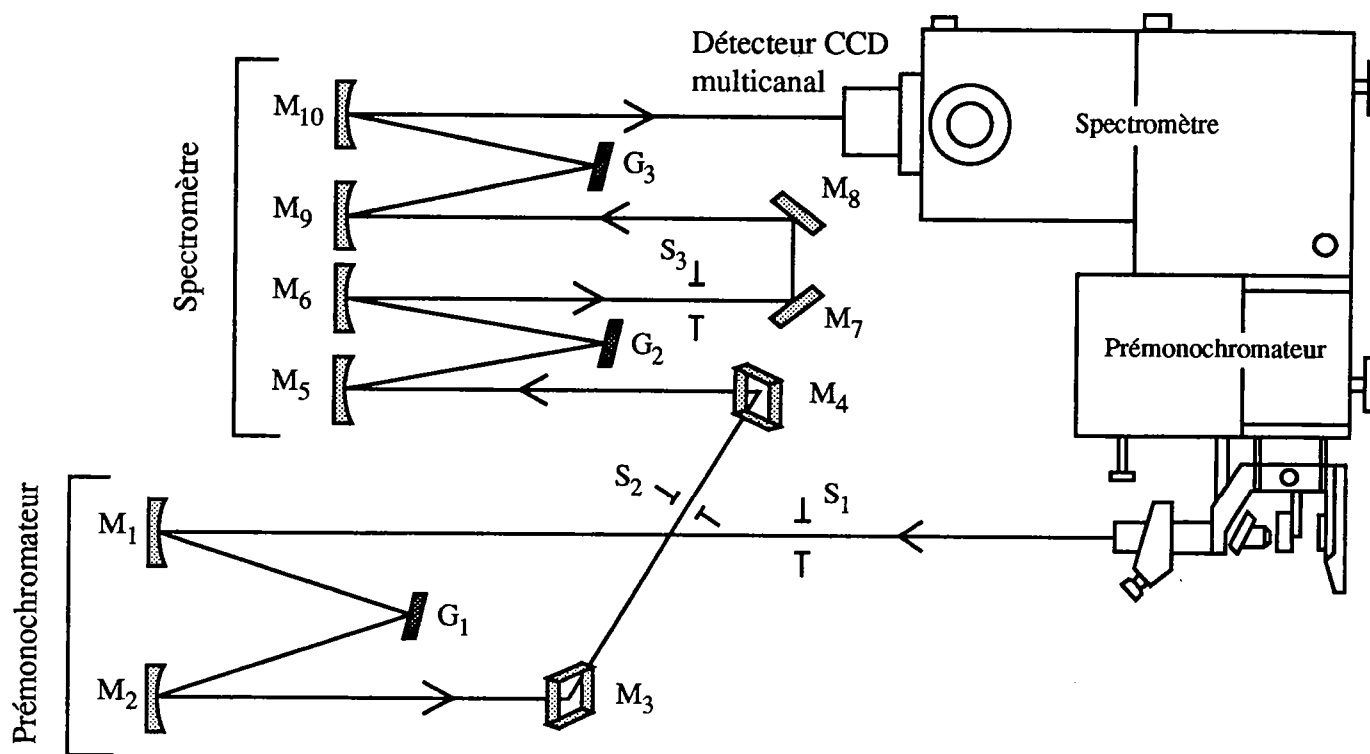


Figure II-23 : Schéma de principe du spectromètre micro-Raman de Dilor. Le signal rétrodiffusé est collecté par un objectif de microscope, filtré par le système confocal puis analysé par un prémonochromateur et par un spectrographe, et enfin enregistré par un détecteur multicanal CCD. M représente les miroirs, S matérialise les fentes, G_1 , G_2 et G_3 les réseaux.

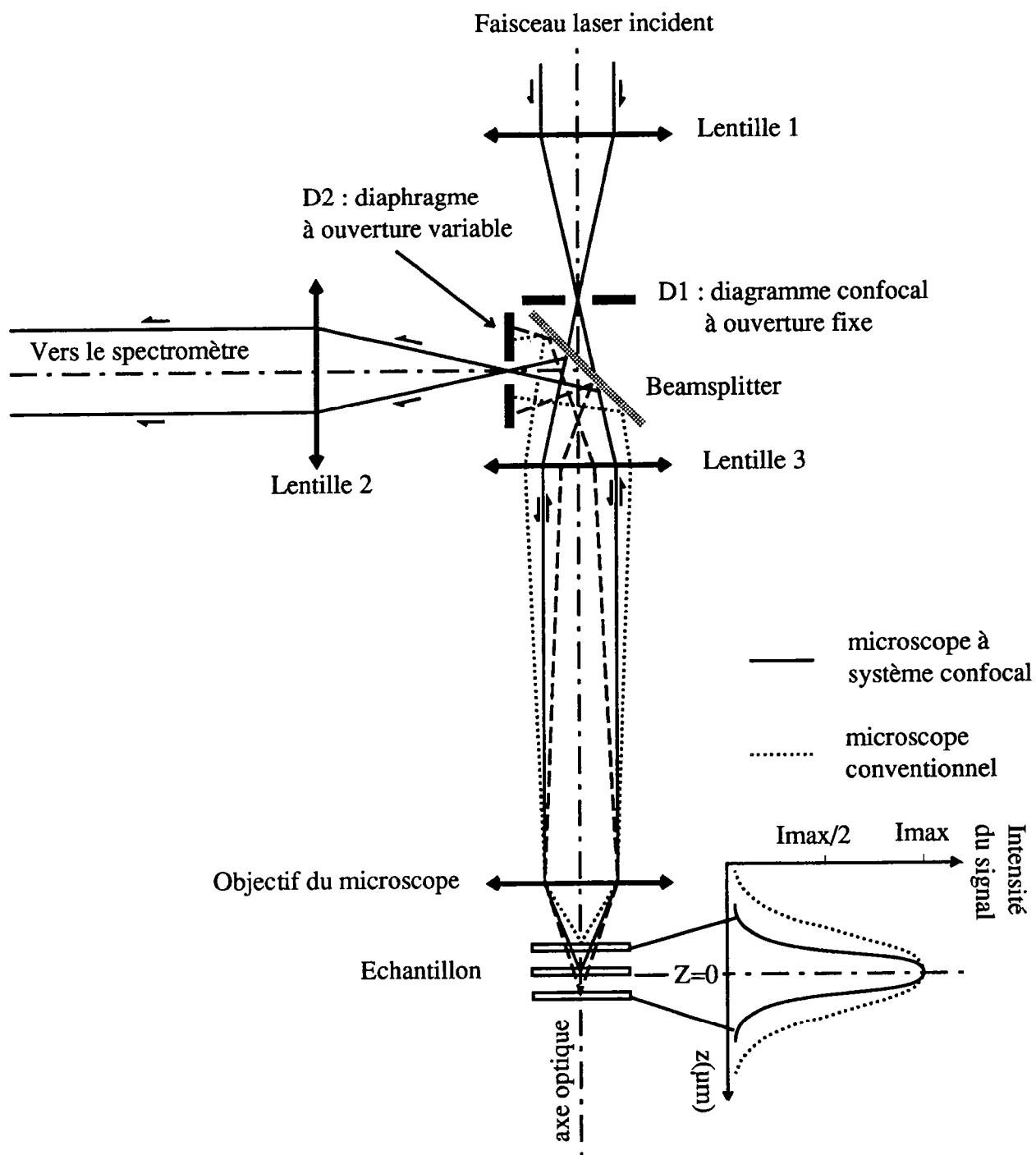


Figure II-24 : Le système confocal.

4. Dispositif Raman expérimental

Le spectromètre Raman utilisé est un spectromètre micro-Raman XY de la société DILOR® dont le schéma est présenté figure II-23. La source monochromatique intense, issue d'un laser Ar (deux longueurs d'onde ont été utilisées lors des expériences, $\lambda = 514,5$ nm et $\lambda = 488$ nm), est focalisée sur l'échantillon par l'objectif d'un microscope optique qui collecte également le faisceau rétrodiffusé. Ce faisceau est ensuite analysé par un prémonochromateur et un spectrographe munis de réseaux holographiques de 1200 traits/mm (fig. II-23).

Le spectrographe fonctionne en mode double soustractif. En effet, le faisceau diffracté par le réseau G2 est refocalisé sur le réseau G3 grâce à un miroir concave, ce qui permet d'augmenter la largeur de la bande spectrale d'acquisition. Le spectre est ensuite envoyé sur un détecteur multicanal CCD.

Le spectromètre Raman utilisé est équipé d'un système confocal. Ce dispositif est constitué de deux diaphragmes conjugués optiquement qui réalisent un filtrage spatial du faisceau lumineux (fig. II-24). Le diaphragme d'entrée permet de focaliser la lumière source, le faisceau laser, en un très petit spot sur l'échantillon. Le diaphragme de sortie, aux dimensions ajustables, isole dans le plan focal du microscope optique une zone exactement identique à celle illuminée par le spot (fig. II-24).

Ce dispositif constitue un grand progrès. La résolution spatiale peut atteindre $1 \mu\text{m}^3$. En spectrométrie Raman, tous les rayonnements issus de zones extérieures au domaine de focalisation du faisceau laser ne sont pas pris en compte car leur intensité est négligeable.

Grâce à une excellente résolution spatiale, les échantillons étudiés peuvent être très petits (de l'ordre de quelques μm). L'acquisition d'un spectre nécessite généralement une accumulation de 10 à 180 s selon les échantillons et les conditions expérimentales (conditions ambiantes, sous pression ou sous température).

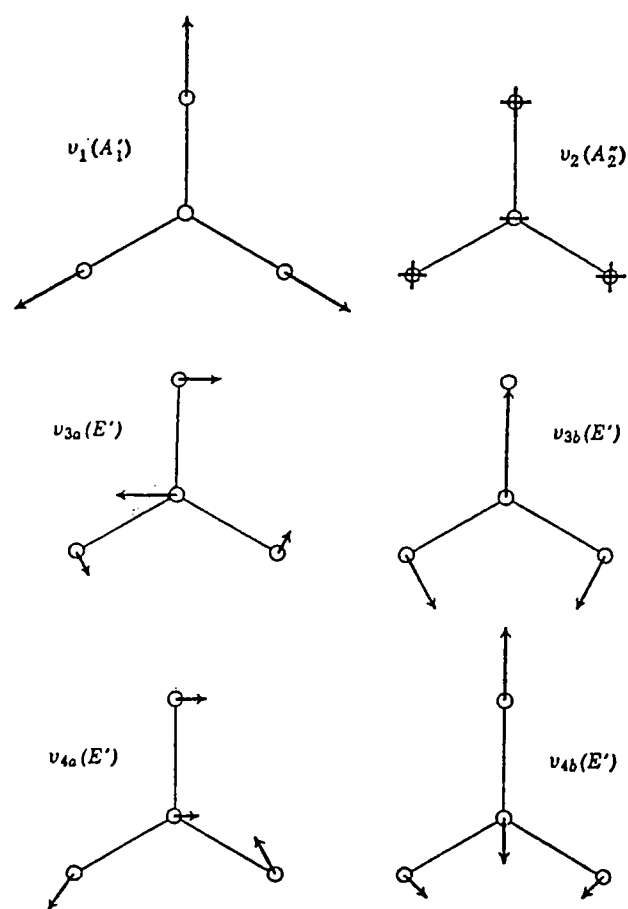


Figure II-25 : Les six modes normaux de vibration de l'ion carbonate.

5. Spectres des carbonates dans les conditions ambiantes

Les spectres des carbonates sont très bien connus dans les conditions ambiantes de pression et de température. Les vibrations des modes optiques sont divisées en deux groupes (Couture, 1947; White, 1974):

- Les modes internes liés aux mouvements du groupement CO_3^{2-} (entre 700 et 1500 cm^{-1});

- Les modes externes ou modes de réseau liés aux mouvements de translation et de libration des groupements CO_3^{2-} par rapport aux atomes Ca^{2+} et Mg^{2+} (entre 100 et 500 cm^{-1}).

Un ion CO_3^{2-} libre a la symétrie D_{3h} ($\bar{6}_2m$). Cet ion est plan. Par le dénombrement, on prévoit quatre modes de vibrations propres dont deux sont doublement dégénérés :

$$\Gamma_m = A'_1 + A''_2 + 2E'$$

La figure II-25 représente schématiquement les mouvements des atomes du groupement carbonate dans ses modes normaux. Les études expérimentales montrent qu'il y a bien quatre fréquences de vibration : ν_1 , ν_2 , ν_3 , ν_4 .

La fréquence simple ν_1 associée à la vibration symétrique A'_1 est voisine de 1080 cm^{-1} . Elle correspond à l'étirement symétrique des liaisons C-O laissant l'atome C invariant. Elle est active en Raman, mais interdite en infrarouge.

La fréquence simple ν_2 (A''_2) est située à 850 cm^{-1} , et correspond au mouvement simple de déformation en dehors du plan de l'ion (out-of-plane bend) : les oxygènes, d'une part, et l'atome de carbone, d'autre part, se déplacent en sens inverse perpendiculairement au plan de l'ion. Cette vibration est interdite en Raman, mais active en infrarouge.

Les deux fréquences doubles, ν_3 ($\approx 700 \text{ cm}^{-1}$) et ν_4 ($\approx 1450 \text{ cm}^{-1}$) de type E' , sont des vibrations dégénérées. Ces vibrations correspondent à des élongations et des déformations de l'ion carbonate. Ces modes sont actifs en Raman et en infrarouge.

Dans les spectres Raman et infrarouge des différents carbonates rhomboédriques et orthorhombiques, on reconnaît les bandes liées aux vibrations de l'ion à l'état libre (White, 1974). Cependant, la fréquence de ces modes est légèrement modifiée, et de plus, le nombre de modes actifs change à cause de l'environnement du groupement CO_3^{2-} dans la structure du carbonate (symétrie du site). La symétrie du site qu'occupe le groupement CO_3 est D_{3h} dans l'ion libre, D_3 dans les carbonates du groupe de la calcite, C_3 dans ceux isostructuraux de la dolomite, et C_s dans les carbonates de type aragonite.

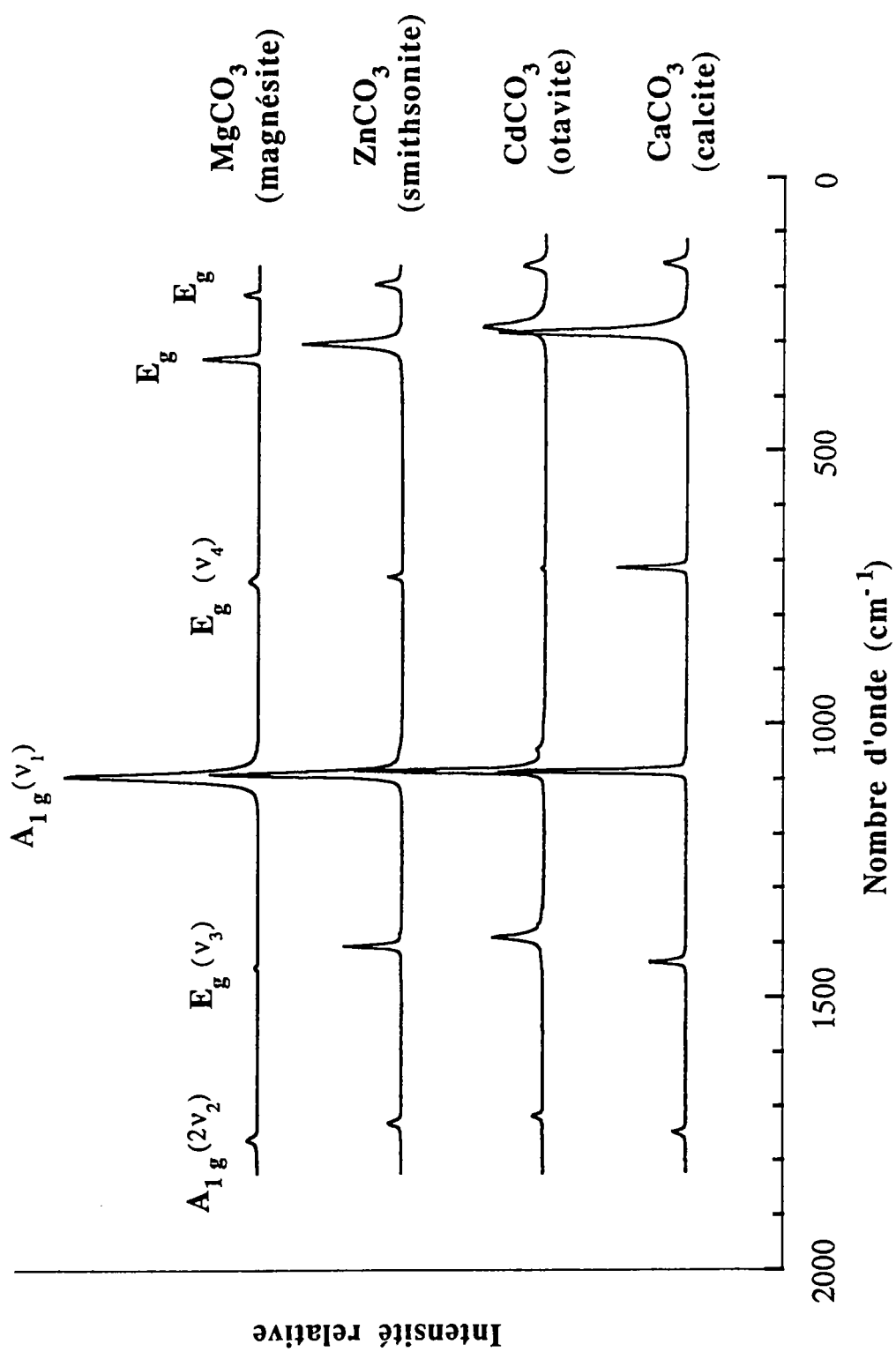


Figure II-26 : Spectres Raman des carbonates rhomboédriques dans les conditions ambiantes

Les spectres Raman ainsi que les données de spectroscopie Raman présentés dans la suite de ce chapitre ont été enregistrés à l'Université de Rennes I dans le cadre de ce travail.

5.1. Les carbonates du groupe de la calcite

Les carbonates de type calcite appartiennent au groupe d'espace $R\bar{3}c$. La maille spectroscopique, qui est la maille rhomboédrique, contient deux groupements formulaires par maille, c'est-à-dire 10 atomes. Il existe ainsi 30 vibrations. L'analyse de la symétrie montre qu'elles sont réparties selon :

$$1 A_{1g} + 4 E_g \text{ (actifs en Raman)}$$

$$4 A_{2u} + 5 E_u \text{ (actifs en infrarouge)}$$

$$1 A_{2u} + 1 E_u \text{ (acoustiques)}$$

$$3 A_{2g} + 2 A_{1u} \text{ (modes inactifs)}$$

On retrouve les cinq raies Raman théoriques dans les différents spectres Raman avec un décalage de $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ par rapport aux études précédentes (fig. II-26). Trois raies sont attribuées aux vibrations internes des groupements CO_3 : ν_1 (1084, 1094, 1089, 1085 cm^{-1}), ν_3 (1434, 1444, 1406, 1394 cm^{-1}) et ν_4 (711, 738, 729, 713 cm^{-1}) respectivement pour la calcite, la magnésite, la smithsonite et l'otavite. On note aussi la présence de la première harmonique du mode interne ν_2 actif en infrarouge à 1748, 1762, 1731 et 1720 cm^{-1} pour les différents carbonates respectivement. Les mouvements des atomes donnant lieu aux différentes vibrations sont présentés pour la calcite figure II-27. Ces mouvements sont analogues pour les autres carbonates de structure calcite.

Attribution des modes externes dans la calcite et la magnésite

L'attribution des deux modes Raman de basse fréquence des carbonates rhomboédriques à des mouvements de translation ou de libration n'est pas très clairement établie (Bischoff *et al.*, 1985). A partir de l'analyse des spectres Raman et infrarouge de la calcite, Cabannes (1942) attribue le mode de basse fréquence à des mouvements de libration, et le mode de plus haute fréquence à des mouvements de translation. Cette attribution est confirmée par des études plus récentes (Couture, 1947 ; White, 1974),

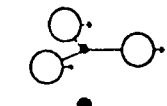
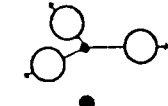
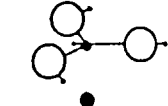

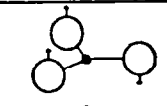
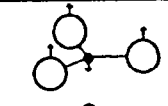
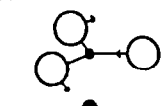
LATTICE MODES		INTERNAL MODES		UNIT CELL AXES
 <p>T Translation 155-235 cm^{-1}</p>	 <p>ν_1 Symmetric stretch 1024-1100 cm^{-1}</p>	 <p>ν_3 Antisymmetric stretch 1390-1460 cm^{-1}</p>		
 <p>L Libration 270-345 cm^{-1}</p>	 <p>$2 \times \nu_2$ Out-of-plane bend 1700-1765 cm^{-1}</p>	 <p>ν_4 In-plane bend 710-745 cm^{-1}</p>		

Figure II-27 : Modes de vibration dans les carbonates rhomboédriques.
(d'après White, 1974)

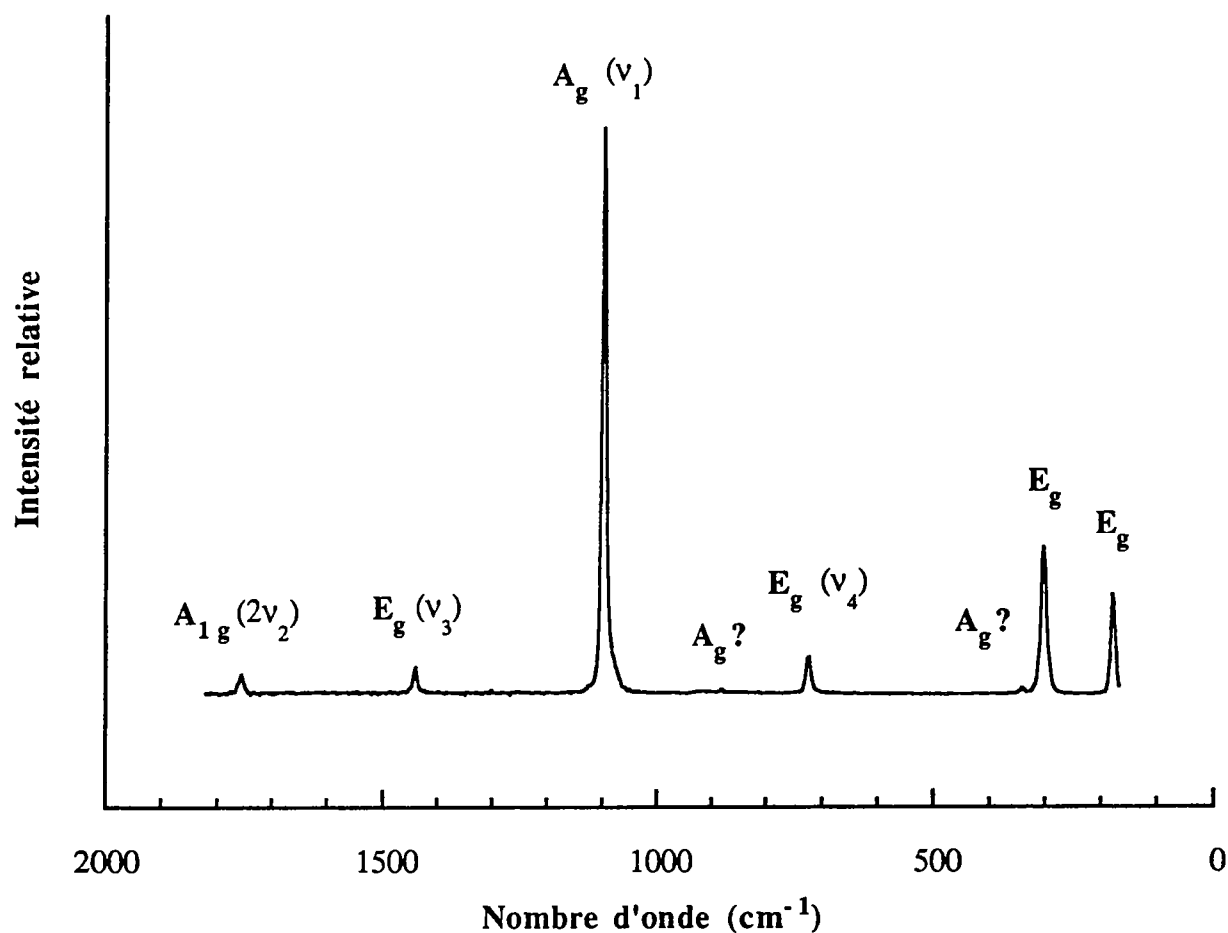


Figure II-28 : Spectre Raman de la dolomite dans les conditions ambiantes.

mais comme l'a noté *Krishnamurti* (1957), les deux modes ont probablement un caractère mixte.

Rousseau et al. (1968) ont étudié l'effet isotopique du rapport $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ sur les spectres Raman dans un composé isostructural de la calcite et de la magnésite, NaNO_3 . Ces auteurs ont observé un déplacement isotopique du mode de basse fréquence, et aucun déplacement pour le mode de haute fréquence. Ils en ont déduit que le pic de basse fréquence est lié au mode de translation, et qu'il y a un léger couplage avec le mode de libration.

Bischoff et al. (1985) ont adopté cet attribution pour les buts de leur description, même s'ils reconnaissent qu'un couplage important peut exister dans les carbonates (comme cela avait été noté par *Rousseau et al.*, 1968).

En réalité, l'observation du déplacement isotopique dans NaNO_3 ne permet pas nécessairement l'identification non ambiguë des modes de translation et de libration, à cause des lois de Teller-Redlich pour les déplacements isotopiques dans les systèmes comprenant des modes de vibration de même symétrie couplés (*Herzberg*, 1945).

Dans le cas présent, il est intéressant de noter l'analogie entre les carbonates et leur oxyde métallique correspondant de structure B1 (NaCl (B1)). La structure de la calcite est une structure B1 distordue, les groupements CO_3^{2-} occupant la place des ions O^{2-} dans la structure (voir chapitre précédent). Ceci permet de faire l'analogie entre les modes optiques triplement dégénérés de la structure B1, et les modes $A_{2u}+E_u$ (ou $A_{2g}+E_g$) de la calcite, provenant de la vibration du métal par rapport au sous-réseau formé par les ions carbonates. On remarque que pour les vibrations E_g actives en Raman, le cation métallique ne participe pas au mode de translation qui devient un déplacement des groupements CO_3^{2-} par rapport à un sous-réseau cationique immobile. Les fréquences des modes optiques (ν_{TO}) pour CaO et MgO apparaissent à $286\text{-}295\text{ cm}^{-1}$ et $401\text{-}403\text{ cm}^{-1}$ respectivement (*Ross*, 1972; *Farmer*, 1974). Une paire $E_u\text{-}A_{2u}$ dans la calcite apparaît à 297 et 303 cm^{-1} , et il y a les modes E_g et A_{2g} à 283 et 309 cm^{-1} (*Cowley et Pant*, 1973; *White*, 1974). Dans la magnésite, les modes E_u et A_{2u} apparaissent à 356 et 362 cm^{-1} , et le mode E_g actif en Raman à 329 cm^{-1} . L'analogie entre ces modes de réseau de basse fréquence, et les modes optiques des oxydes B1 est excellente dans le cas de la calcite, et l'est un peu moins pour la magnésite, mais c'est tout de même très suggestif.

Ces observations permettent de proposer que le mode de réseau de haute fréquence du spectre Raman de la calcite, la vibration E_g à 283 cm^{-1} , ainsi que les modes E_u , A_{2u} et A_{2g} sont attribuables à la translation. Ceci est en accord avec de précédents attributions dans la calcite (*Cabannes*, 1942; *Couture*, 1947; *White*, 1974), et avec l'analyse du facteur de Debye-Waller discutée plus loin. Pour la magnésite, cette attribution est moins claire. Toutefois, la fréquence du mode de réseau actif en Raman à

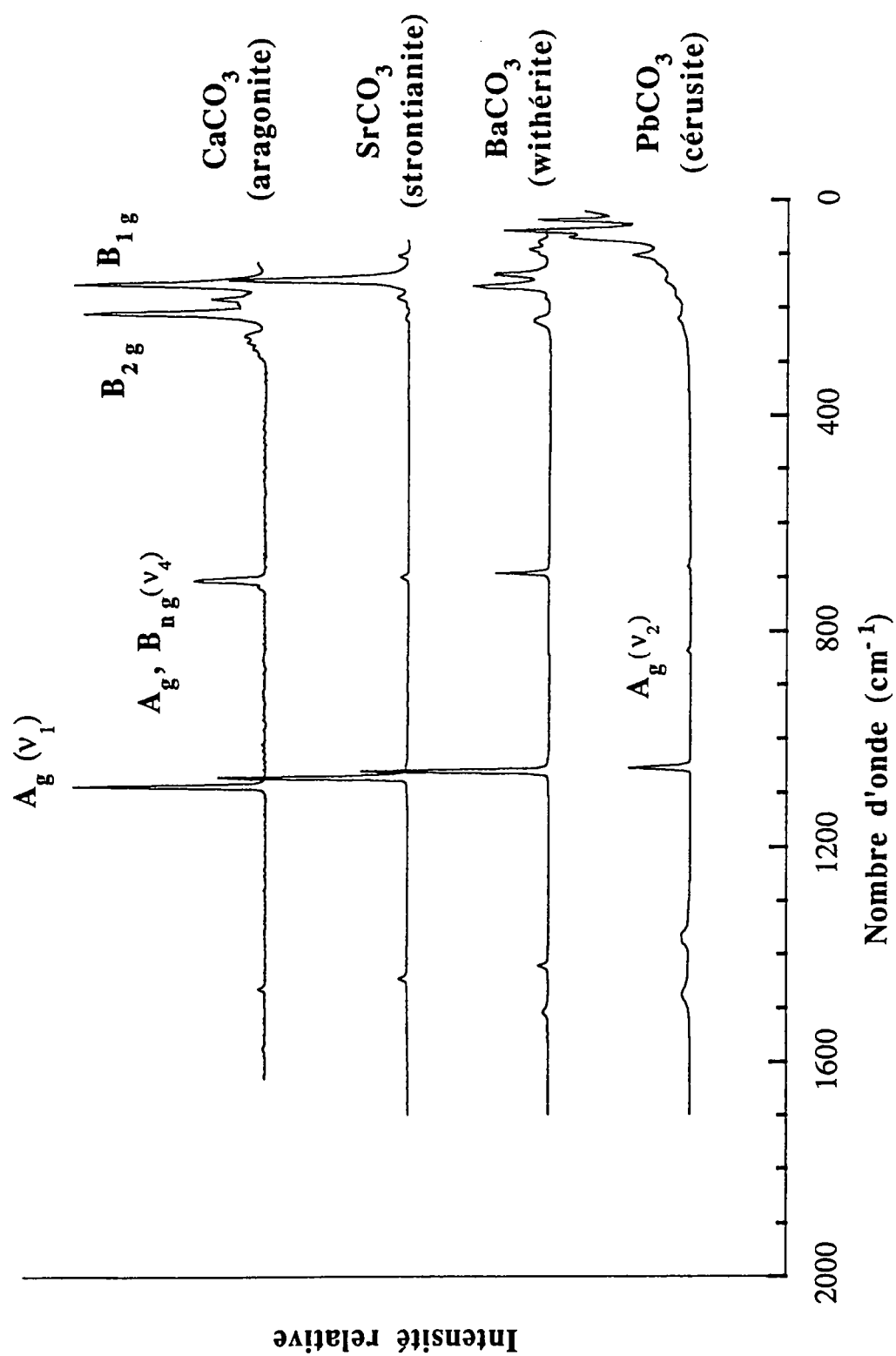


Figure II-29 : Spectres Raman des carbonates orthorhombiques dans les conditions ambiantes.

329 cm⁻¹ étant plus proche de la fréquence du mode optique dans MgO que le mode de réseau de plus basse fréquence (213 cm⁻¹), on peut penser que ce mode Raman à 329 cm⁻¹ est plutôt attribuable à un mode de translation qu'à un mode de libration. Ceci constitue donc une méthode d'attribution des modes même s'il faut reconnaître que les modes de réseau de basse fréquence de même symétrie peuvent être fortement couplés. De plus, d'autres couplages entre des modes de symétrie différente peuvent apparaître au travers d'effets anharmoniques. Ceci est discuté en détail dans le chapitre V.

5.2. Les carbonates du groupe de la dolomite

Les carbonates du groupe de la dolomite appartiennent au groupe d'espace R $\bar{3}$. L'analyse de la symétrie prévoit 30 vibrations réparties de la manière suivante :

$$4 A_g + 4 E_g \text{ (actifs en Raman)}$$

$$5 E_u + 5 A_u \text{ (actifs en infrarouge)}$$

$$1 E_u + 1 A_u \text{ (acoustiques)}$$

La faible différence de symétrie entre la dolomite et la calcite n'induit que des changements mineurs dans le spectre Raman de la dolomite (fig. II-28). Du fait de la disparition des axes d'ordre 2 et du plan avec glissement entre les structures R $\bar{3}c$ de la calcite et R $\bar{3}$ de la dolomite, les trois modes de symétrie A_{2g}, inactifs dans la calcite deviennent actifs en Raman dans la dolomite, et sont alors de symétrie A_g (Couture, 1947; White, 1974; Nicola et al., 1976). Les perturbations structurales entre la calcite et la dolomite étant faibles, les modes A_g sont de faible intensité, et doivent avoir des fréquences voisines de leurs équivalents inactifs dans la calcite et la magnésite (Nicola et al., 1976). Nicola et al. (1976) ont attribué ces modes A_g aux raies à 1125, 343, 273 cm⁻¹ à partir de leur étude sur un monocristal de dolomite. Dans les spectres Raman présentés fig. II-28, on observe un pic A_g de faible intensité à 335 cm⁻¹, attribué au mouvement des groupements CO₃ parallèlement à l'axe c, en accord avec Nicola et al. (1976), Couture (1947) et White (1974). Les pics à 1125 et 273 cm⁻¹ décrits par Nicola et al. (1976) n'ont pas été observés. Par contre, il faut noter la présence d'un pic de faible intensité à 880 cm⁻¹. D'après des études infrarouges, un mode interne ν₂ de symétrie A_g devrait apparaître dans cette gamme de fréquences (Couture, 1947; White, 1974), et ce pic à 880 cm⁻¹ serait le second mode A_g de la dolomite correspondant au mode A_{2g} inactif en Raman dans la calcite. Le mode A_{2g} de la calcite de fréquence la plus

	V4	V2	V1	V3
BaCO ₃ (withérite)	691 (B _{3g} ou A _g), 700 (B _{2g})	—	1060 (A _g), 1039*	1422 (B _{1g} ou A _g), 1442, 1509 (B _{2g})
SrCO ₃ (strontianite)	700, 712	853	1071 (A _g), 1050*	1440, 1445 (A _g), 1543 (B _{2g})
PbCO ₃ (cérusite)	672 (A _g), 681 (B _{1g}), 692 (B _{2g})	837 (A _g)	1052 (A _g), 1027*	1363 (A _g ou B _{3g}), 1376 (B _{1g}) 1424, 1475 (B _{2g})
CaCO ₃ (aragonite)	705 (A _g), 721 (B _{1g}), 717 (B _{2g}), 701 (B _{3g})	853 (A _g) 907 (B _{2g})	1085 (A _g)	1574 (A _g ou B _{2g}), 1462 (B _{1g})

Tableau II-2 : Les modes internes actifs en Raman des carbonates orthorhombiques et leur attribution dans les conditions à pression et température ambiantes. L'astérisque * indique les raies satellites du mode V₁. Les données de l'aragonite sont celles de Frech et al. (1980).

basse a été mesuré à 172 cm^{-1} par diffusion inélastique de neutrons, et calculé à 210 cm^{-1} pour la calcite et 287 cm^{-1} pour la magnésite (Cowley et Pant, 1973; Plihal, 1973; Plihal et Schaack, 1970). Des modes analogues à ceux-ci n'ont pas été observés dans la dolomite.

Dans le spectre Raman de la dolomite (fig. II-28), 7 modes Raman fondamentaux sur les 8 attendus ont été observés dont les 4 bandes correspondant aux modes internes. La première harmonique du mode ν_2 apparaît à 1750 cm^{-1} .

De ce groupe, seule la dolomite a été étudiée en Raman.

5.3. Les carbonates orthorhombiques

Les carbonates orthorhombiques appartiennent au groupe d'espace Pmcn. La maille spectroscopique comprend quatre groupements formulaires, soit 20 atomes. L'analyse du facteur de groupe prévoit la répartition suivante pour les 60 modes :

$$9 A_{1g} + 6 B_{1g} + 6 B_{2g} + 9 B_{3g} \text{ (actifs en Raman)}$$

$$8 B_{1u} + 8 B_{2u} + 5 B_{3u} \text{ (actifs en infrarouge)}$$

$$6 A_{1u} \text{ (inactifs)}$$

$$1 B_{1u} + 1 B_{2u} + 1 B_{3u} \text{ (acoustiques)}$$

Parmi les 30 vibrations actives en Raman, 12 sont des vibrations internes du groupement CO_3 . La théorie permet de les relier aux vibrations de l'ion libre :

ν_1 (mode symétrique, A'_1)	—> A_{1g}, B_{3g}
ν_2 (vibration en dehors du plan, A''_2)	—> A_{1g}, B_{3g}
ν_3 (doublement dégénéré, E')	—> $A_{1g}, B_{1g}, B_{2g}, B_{3g}$
ν_4 (doublement dégénéré, E')	—> $A_{1g}, B_{1g}, B_{2g}, B_{3g}$

Pour l'aragonite, *Frech et al.* (1980) ont observé les 30 raies actives en Raman. Plusieurs spectres Raman des échantillons étudiés ont été enregistrés pour différentes orientations du cristal. Les échantillons étant très fluorescents et les effets de polarisation étant très importants, tous les modes n'ont pas été observés (fig. II-29). Cependant, au moins 20 modes ont été identifiés dans les spectres à l'ambiante. 9 modes internes du groupement CO_3 sont reconnus dans le spectre Raman (*Frech et al.*, 1980): $4\nu_4$ (700-720 cm^{-1}), $2\nu_2$ (850-910 cm^{-1}), $2\nu_3$ (1460-1575 cm^{-1}) et $1\nu_1$ (1085 cm^{-1}).

Les autres carbonates de ce groupe n'ont été l'objet que d'un nombre restreint d'études. Il s'agit pour la majorité de travaux sur des échantillons polycristallins, principalement en infrarouge (*Schutte et Buijs*, 1961 ; *Adler et Kerr*, 1963 ; *Ross et Goldsmith*, 1964), mais aussi en Raman (*Krishnamurti*, 1960). L'étude Raman de la cérusite a été effectuée par *Couture* (1947) sur un monocristal. *Griffith* (1970) et *Farmer* (1974) ont réalisé une synthèse de l'ensemble des études vibrationnelles expérimentales sur les carbonates. *Brooker et al.* (1983) ont effectué des études spectroscopiques sur des poudres de cérusite. Plus récemment, *Sabras* (1992) a réalisé des études, en Raman polarisé, de cristaux de carbonates de Ba et de Pb synthétiques. Elle a également étudié des échantillons de poudres synthétiques de carbonate de Sr.

Dans les spectres de la withérite, de la strontianite et de la cérusite, seule environ la moitié des 30 modes sont observés dans les conditions ambiantes, à cause des effets de polarisation (fig. II-29). On reconnaît cependant dans les différents spectres les modes de vibrations internes (tab. II-2). On observe dans presque la totalité des spectres, la raie satellite du mode ν_1 qui est due à la substitution isotopique de ^{16}O par ^{18}O (*Sabras*, 1992).

Chapitre III

Les montages expérimentaux

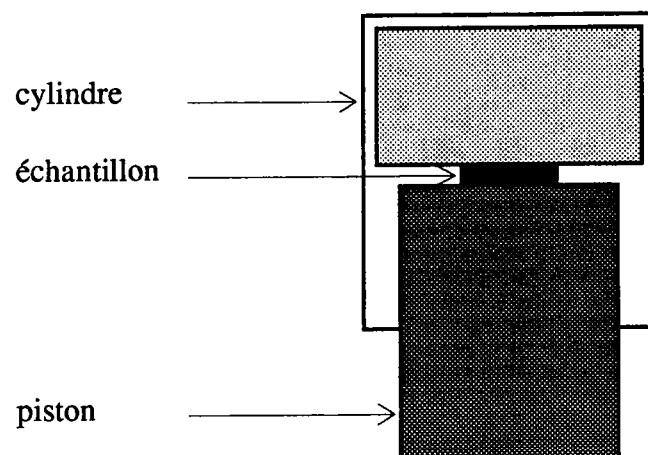


Figure III-1 : Représentation schématique du piston-cylindre

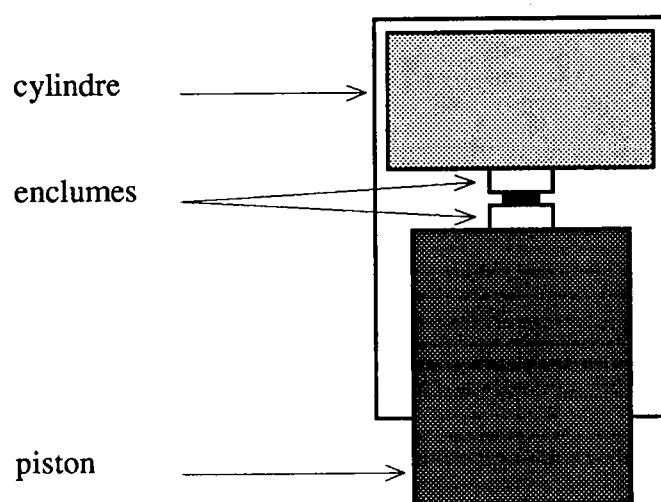


Figure III-2 : Principe des enclumes de Bridgman

Chapitre III : Les montages expérimentaux

Pour étudier les minéraux dans des conditions de pression et/ou de température du manteau, on doit reproduire en laboratoire des pressions allant de 2 à 100 GPa, et/ou des températures jusqu'à 3000K, tout en permettant soit l'acquisition directe d'informations (spectroscopie Raman) soit une étude des produits trempés (produits de synthèses) au cours du retour à pression et température ambiantes (en vue d'une étude par microscopie électronique en transmission). Pour chaque type d'expérience, un montage adapté est nécessaire pour recréer de telles conditions extrêmes.

A. Spectroscopie vibrationnelle à haute pression ou haute température

L'étude in situ des propriétés des minéraux à hautes pression ou température passe par la mise au point d'un montage expérimental permettant d'atteindre une pression ou une température élevée. Ce montage doit être de suffisamment petite taille pour pouvoir être placé sous l'objectif d'un microscope couplé à un spectromètre Raman. Ces conditions sont réalisées dans les montages décrits ci-après.

I. Les expériences à haute pression et température ambiante

1. Un outil idéal : la cellule à enclumes de diamant

La cellule à enclumes de diamant repose sur le principe général du piston-cylindre. L'échantillon est écrasé entre le fond d'un cylindre et un piston mobile guidé par ce cylindre (fig. III-1). Bridgman dont le travail pionnier en matière de hautes pressions fut couronné par le prix Nobel en 1946, eut l'idée d'adjoindre des enclumes très rigides dont le principal intérêt est de multiplier les pressions obtenues (fig. III-2). *Weir et al.* (1959) utilisèrent un montage de ce type avec des enclumes de diamant. Cette innovation permet visualisation et spectroscopie optique dans la cellule grâce à la transparence des diamants. A quelques modifications secondaires près, c'est ce montage qui est utilisé pour obtenir les données Raman à haute pression (fig. III-3). Dans le cadre de ce travail, les cellules utilisées sont de type Mao et Bell. Elles possèdent des diamants de tablettes d'un diamètre de 700 μm permettant d'atteindre des pressions jusqu'à 30 GPa et de 400 μm pour des pressions jusqu'à 50 GPa.

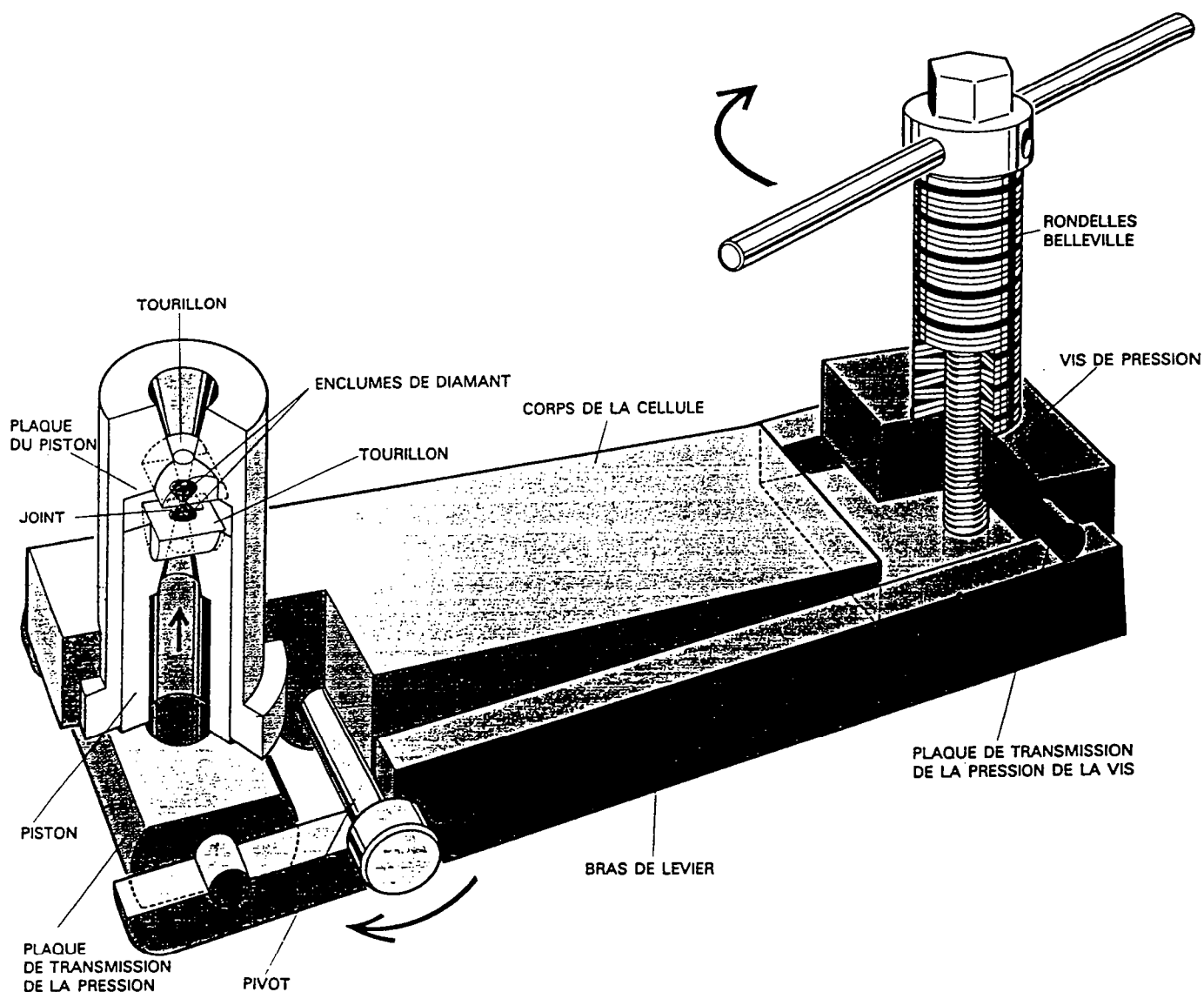
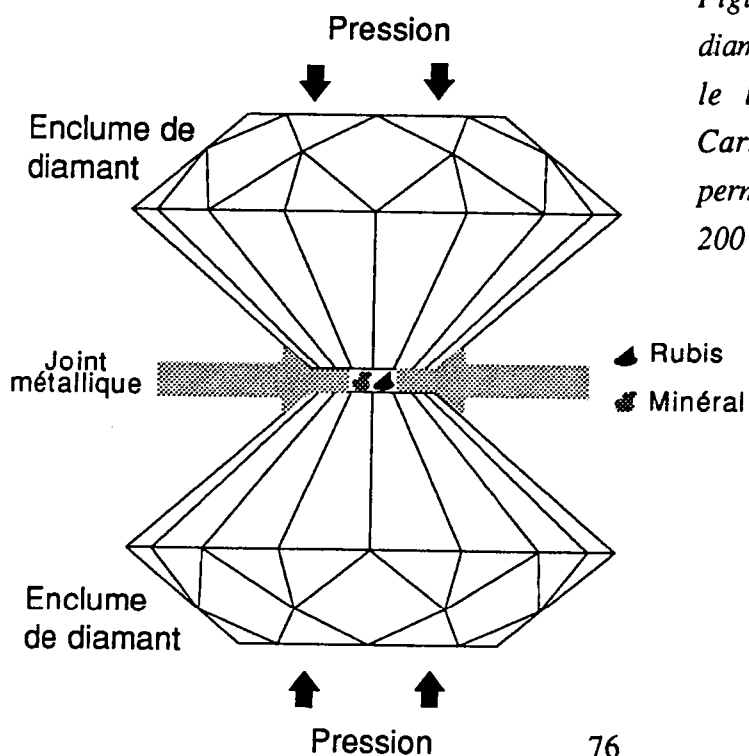


Figure III-3 : La cellule à enclumes de diamant. Ce dispositif a été mis au point par le laboratoire de géophysique de la Carnegie Institution of Washington. Il permet d'engendrer des pressions de plus de 200 GPa.



Le dispositif expérimental est présenté figure III-3. En tournant une vis à l'extrémité de la cellule, on engendre une force transmise au piston par l'intermédiaire des leviers. La force appliquée par les leviers sur les petites tablettes des diamants qui se font face, permet d'obtenir des pressions très élevées, jusqu'à 100 GPa. Ce montage requiert d'une part un ajustement très précis du piston dans le cylindre (les tablettes des diamants doivent toujours se faire face), et d'autre part un alignement parfait des diamants (les tablettes des deux diamants doivent être parallèles), ceci afin de minimiser le risque de rupture.

Dans le montage utilisé, l'échantillon est serti dans un joint métallique (en général du nickel) d'une épaisseur de 200 μm . Par électroérosion, un trou de taille inférieure au diamètre des tablettes des diamants est percé dans le joint (pour des tablettes de diamant de 700 μm , le trou fait en général 200 μm de diamètre). L'échantillon cristallin ou la poudre à étudier est placé dans un milieu transmetteur de pression qui est du KBr ou un gaz rare, de l'argon par exemple. Ce milieu a pour effet la minimisation des gradients de pression. On peut considérer en première approximation que la pression appliquée à l'échantillon est uniforme.

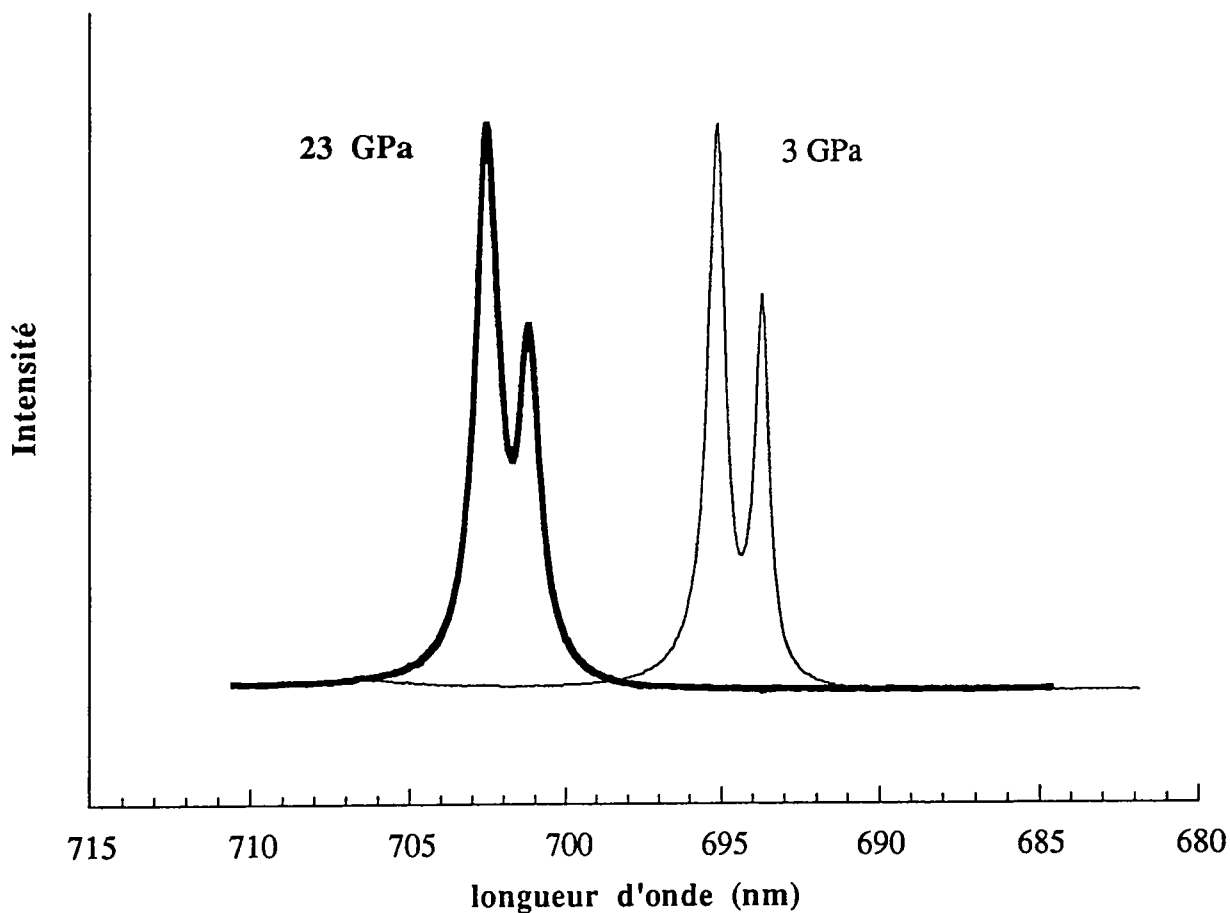


Figure III-4 : Spectres d'émission de fluorescence du rubis. Le maximum du spectre est à 694,2 nm à pression ambiante. Ces spectres ont été enregistrés sous pression hydrostatique (le doublet de fluorescence est parfaitement résolu) avec un joint en Inconel d'une épaisseur de 200 μm , des diamants dont les tablettes mesurent 700 μm de diamètre, un trou dans le joint de 200 μm , et KBr comme milieu transmetteur de pression

2. Mesure de la pression

Cette mesure est effectuée en utilisant les propriétés fluorescentes du rubis (Al_2O_3 dopé par 0,5% de Cr^{3+}). Lors d'une excitation lumineuse, l'ion Cr^{3+} quitte son état fondamental pour atteindre des niveaux excités. Ces niveaux donnent naissance à une bande d'absorption dans le vert et une autre dans le violet. Une partie des ions excités se désexcitent non radiativement tandis que d'autres émettent un doublet de fluorescence. Lorsque le rubis est comprimé, les interactions chrome-oxygène sont modifiées, d'où un décalage des raies de fluorescence (*Forman et al.*, 1972; *Barnett et al.*, 1973). Ce phénomène est calibré jusqu'à 100 GPa par *Xu et al.* (1986) et donne la relation :

$$P(\text{kbar}) = 3808[(1 + (\Delta\lambda/\lambda_0))^5 - 1]$$

avec λ_0 , la longueur d'onde du rubis à pression et température ambiantes en nm (c'est-à-dire 694,2 nm) et $\Delta\lambda$, le décalage de la raie de fluorescence la plus intense.

Une fine poudre de rubis (taille de grain de l'ordre de 10 μm) est mélangée à l'échantillon. Sa fluorescence est excitée par une des raies d'un laser argon ($\lambda = 514,5$ nm ou 488 nm) qui est focalisée sur l'échantillon par l'objectif d'un microscope. Le faisceau diffusé est analysé par un spectromètre Raman. Des spectres typiques sont présentés figure III-4. A basses pressions, la résolution du doublet est très satisfaisante. A hautes pressions, on observe que la fluorescence des diamants intervient à des longueurs d'onde voisines de celles du rubis, diminuant ainsi le rapport signal/bruit.

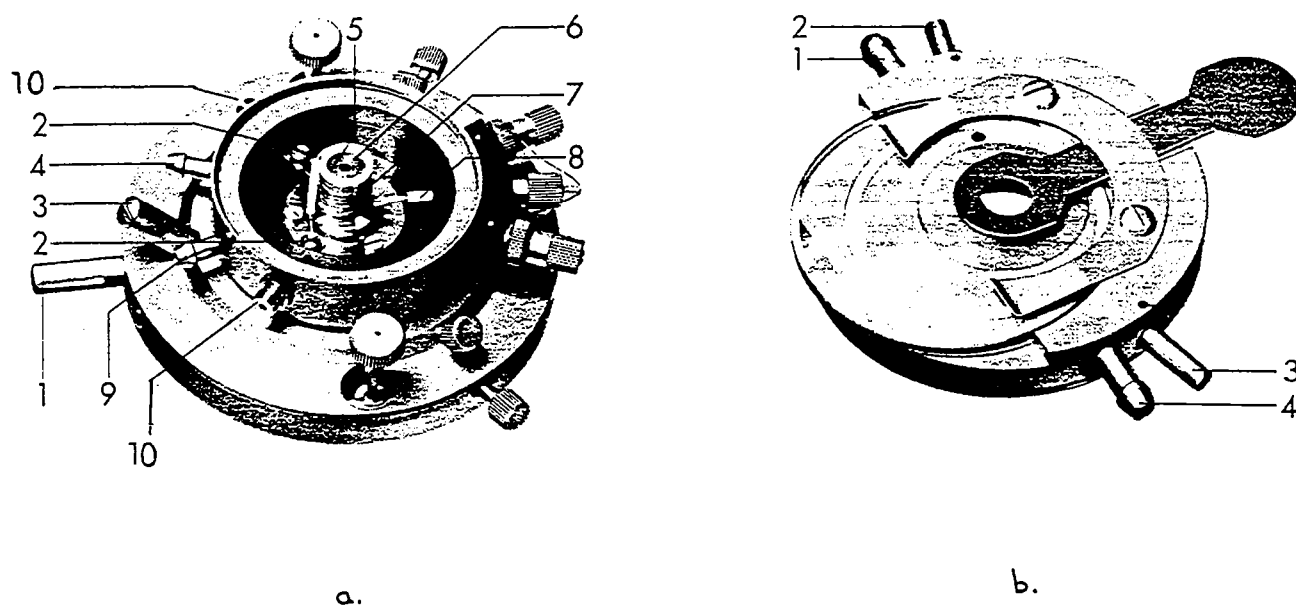


Figure III-5 : La platine chauffante.

a. partie inférieure de la platine (1. culée ; 2. vis de fixation du four ; 3. culée ; 4. raccord d'arrivée d'eau de refroidissement ; 5. fente dans le support du porte-objet ; 6. support du porte-objet qui est solidaire du thermocouple ; 7. four ; 8. thermocouple ; 9. raccord de branchement du tuyau d'eau de refroidissement avec la partie supérieure ; 10. plots de branchement de l'alimentation)

b. partie supérieure de la platine se vissant sur la partie inférieure (1. raccord du tuyau d'eau de refroidissement avec la partie inférieure ; 2, 3. raccord du tuyau pour la circulation d'un gaz ; 4. raccord de sortie d'eau de refroidissement)

II. Expérimentation Raman à haute température et pression ambiante

1. Dispositif expérimental

Le dispositif le plus simple consiste à placer l'échantillon dans une platine chauffante. La platine utilisée est du type Leitz® Wetzlar 1350 (fig. III-5) et permet de travailler de la température ambiante jusqu'à 1350°C. Le four est constitué d'un bobinage de platine connecté à une alimentation électrique Lambda 750-10. Dans la partie du four la plus proche de l'échantillon se trouve un thermocouple Pt-Pt Rh 10 % relié à un voltmètre. Le refroidissement de la platine est assuré par un circuit d'eau. La platine possède également un circuit permettant d'établir un courant de gaz. L'échantillon est posé sur une feuille de platine ou sur une fenêtre de saphir.

2. Mesure de la température

Un étalonnage de la platine est réalisé avant chaque série de mesure avec des composés dont la température de fusion est connue. A chaque début de fusion, on lit la valeur affichée par le voltmètre relié au thermocouple. Les produits suivant ont été utilisés pour la calibration :

urée	135°C
KNO ₃	337°C
Ba(NO ₃) ₂	592°C
KI	681°C
KBr	734°C
KCl	770°C
NaCl	800°C
Li ₂ SiO ₃	1202°C

L'ensemble des points de calibration est ajusté par un polynôme du deuxième degré. On possède ainsi une bonne correspondance entre la valeur lue sur le voltmètre et la température de l'échantillon. La précision obtenue sur la mesure de température est de quelques degrés Celsius.

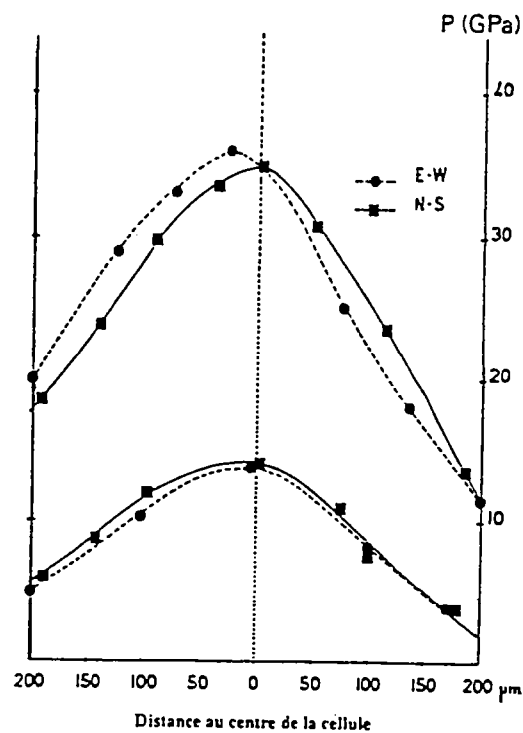


Figure III-6 : Relevés ponctuels des pressions à l'intérieur de la cellule pour des pressions de 35 et 13,5 GPa au centre de la cellule. Ces gradients de pression sont observés dans la cas d'un joint percé d'un trou de la taille des tablettes des diamants. (d'après Fiquet, 91)

III. Conclusion

Les dispositifs expérimentaux de haute pression et de haute température permettent une étude *in situ* des échantillons dans les conditions de pression du manteau terrestre et jusqu'à 1350°C respectivement. Couplés au spectromètre Raman décrit dans le chapitre précédent, ils offrent la possibilité d'un suivi optique de l'échantillon mais surtout, ils permettent l'acquisition de données vibrationnelles *in situ*.

B. Synthèses à haute pression et haute température

Pour réaliser des synthèses à haute pression et haute température, le dispositif expérimental doit se composer de deux ensembles, l'un permettant la montée en pression, l'autre d'atteindre des températures élevées, le but étant de se placer dans des conditions de pression et de température voisines de celles du manteau terrestre. Nous allons voir successivement, le dispositif de pression, celui de température et le mode de préparation des échantillons issus de ces synthèses pour la microscopie électronique en transmission (MET).

1. La pression

1. La cellule à enclumes de diamant

Pour obtenir de haute pression, la même cellule à enclumes de diamant que celle décrite précédemment a été utilisée.

L'échantillon est serti dans un joint métallique (en général du nickel) d'une épaisseur de 200 μm . Les diamants utilisés pour atteindre des pressions supérieures à 50 GPa ont des tablettes de 400 μm de diamètre. La méthode mise au point par Jean Peyronneau (IPG Paris) consiste à faire un trou dans le joint de la même taille que le diamètre des tablettes des diamants (et non de taille inférieure comme dans les expériences à haute pression et température ambiante). On dépose ensuite de la poudre du produit à étudier en excès sans milieu de confinement. Lors de la compression, celui-ci s'extrude et remonte le long des faces des diamants : l'échantillon sert alors lui-même de joint. La pression obtenue, bien que non uniforme, se caractérise par des gradients faibles sur la partie centrale du joint (fig. III-6).



Figure III-7 : Photographie d'un échantillon de cellule à enclumes de diamant après chauffage laser. Le diamètre de l'échantillon est d'environ 400 μm . Les bandes sombres correspondent au passage du spot laser : ce sont les zones transformées. Les zones claires sont des zones apparemment non transformées qui ont été chauffées plus modérément par conduction thermique. (D'après Guyot et Reynard, 1992)

2. Mesure de la pression

La méthode de fluorescence du rubis décrite dans le cadre des expériences à haute pression ne peut être utilisée lors de synthèses expérimentales. En effet, à haute pression et haute température, les substances minérales étudiées peuvent réagir avec le rubis (Madon, 1981). Une méthode de mesure indirecte de la pression a été mise au point par J. Peyronneau (Peyronneau *et al.*, 1984). Des jauges de contrainte, collées sur les leviers de la cellule mesurent leurs déformations élastiques. Ces déformations sont fonction de la force appliquée par la vis et sont étalonnées ce qui permet d'établir la correspondance entre la tension de sortie des jauges V et la force appliquée sur l'échantillon F. Il suffit ensuite de calibrer la cellule en pression avec des transitions de phases connues et par la méthode classique de fluorescence du rubis pour obtenir la correspondance entre les trois paramètres, pression au centre de l'échantillon P, force appliquée F et tension de sortie V.

Une telle méthode permet de connaître la pression au centre de l'échantillon sans introduire de corps étranger susceptible de réagir avec celui-ci. Compte-tenu des gradients de pression dans la cellule (fig. III-6), on s'attachera à étudier l'échantillon le plus près possible de sa partie centrale.

II La température

1. Chauffage par laser de puissance

L'échantillon est chauffé, dans la cellule à enclumes de diamant, par le faisceau laser d'un laser de puissance continu (YAG 60W). Le faisceau infrarouge du YAG (1,04 mm) traverse un agrandisseur de faisceau qui permet de le focaliser dans l'échantillon. Le diamètre du spot apparent (qui correspond à une zone chauffée à plus d'environ 900°C et non à la zone réelle de focalisation) est visualisé par la tache de lumière qu'il émet dont le diamètre est d'environ 30 μm .

La zone où le spot apparent est focalisé est, en première approximation, la région où la température est suffisante pour provoquer des réactions. Cette zone fait environ 30 μm de diamètre. Pour effectuer les transformations de haute-pression/haute-température sur des volumes d'échantillon appréciables, il faut balayer le spot dans l'échantillon. On obtient alors un échantillon dont le chauffage est "homogène". Il est aussi possible de le balayer uniquement suivant des bandes parallèles, et on parle alors de chauffage en bandes. Le résultat est montré figure III-7. L'avantage de cette dernière méthode, outre de multiplier les zones de contact entre les phases de haute-pression/haute-température et les phases de haute-pression/température "ambiante" (c'est-à-dire des phases "non transformées") est de permettre un bon contrôle de la géométrie thermique de

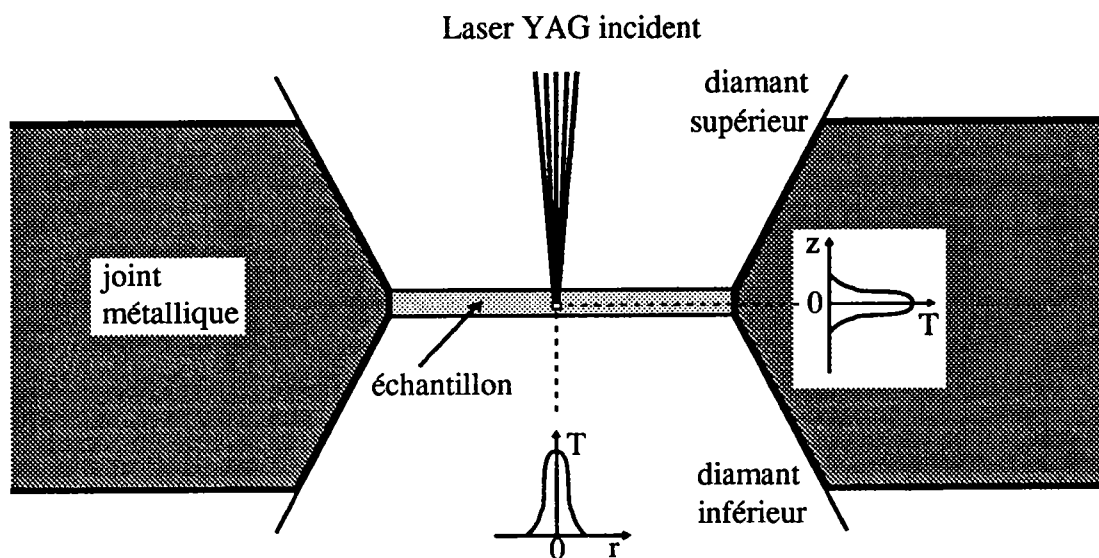


Figure III-8 : L'échantillon est maintenu entre les deux diamants par un joint métallique. Le faisceau laser est focalisé sur l'échantillon à travers le diamant supérieur. Les gradients de température horizontal (r) et vertical (z) sont représentés schématiquement. (d'après Jeanloz and Heinz, 1984)

l'échantillon : le centre de la bande correspond au centre du spot, qui est la zone la plus chaude, tandis que le bord de la bande correspond à la température minimale qui a permis de réaliser la transformation. Quand l'absorption de l'échantillon augmente avec la pression, la puissance du laser doit être diminuée pour conserver les mêmes caractéristiques thermiques.

Lorsque l'échantillon est peu absorbant au rayonnement infrarouge, un peu de poudre de platine a été mélangée à l'échantillon avant de le placer dans la cellule. Le chauffage de l'échantillon est alors favorisé par la conduction thermique des grains de poudre de platine.

2. Mesure de la température

C'est pour le moment la grande difficulté technique liée à ce type d'expériences parce que la température est fonction de la puissance laser et de l'absorbance de l'échantillon elle-même fonction de la pression. Pour des échantillons minéralogiques, l'absorbance est très mal connue. D'une manière générale, il est difficile de mesurer directement la température avec précision dans la cellule à enclumes de diamant.

Le profil de température calculé produit par le spot laser dans l'échantillon est donné par *Guyot et Reynard* (1992) pour des puissances laser comparables à celles qui ont été utilisées, pour des silicates contenant du fer. Ce profil a été calculé à partir des équations de transfert de la chaleur en supposant une distribution gaussienne de l'énergie du laser et une conductivité thermique de l'échantillon de $10 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Même si les échantillons de ce travail sont des mélanges carbonate/silicate ou des carbonates seuls, l'estimation de température fournie par ces auteurs est appliquée compte tenu des propriétés optiques similaires des échantillons. Dès lors, une température de 2300 à 2800 K est estimée au centre du spot laser. Les zones avoisinantes, en dehors des zones ayant subi une transformation due au passage du spot laser, sont chauffées par conduction thermique et une température de 1000 K est estimée pour ces zones dites "non transformées". Le gradient de température est très important puisqu'on passe de 2500 K environ au centre du spot à 1000 K à une distance de 15 μm environ. Ces gradients de température sont représentés schématiquement figure III-8. Les équilibres chimiques ne sont que locaux et l'analyse de ces échantillons requiert une bonne résolution spatiale. D'où une étude de ces échantillons de synthèse en microscopie électronique en transmission.

III. Préparation des échantillons pour l'observation en MET

Les échantillons issus de synthèses expérimentales sont ramenés dans les conditions ambiantes de pression et de température pour être observés en microscopie électronique en transmission.

L'échantillon qui sort de la cellule à enclumes de diamant est serti dans un joint métallique. A la face supérieure du joint, de la poudre non transformée a été extrudée lors de la compression. Il faut gratter délicatement cette poudre pour faire sauter l'échantillon hors du joint. L'échantillon est alors collé entre deux grilles de cuivre. Pour l'observer ensuite en microscopie électronique en transmission, il faut d'abord l'amincir pour le rendre transparent aux électrons. Dans le microscope utilisé, les électrons sont accélérés par une tension de 200 kV, ce qui permet l'observation de plages de quelques dixièmes de microns d'épaisseur.

Les échantillons de cellules diamant sont amincis par bombardement ionique. L'échantillon est placé dans l'amincisseur et deux faisceaux d'argon ionisé (accélération 6 kV, intensité de l'ordre du μA) sont focalisés sur l'échantillon en rotation, l'érodant peu à peu jusqu'à former un trou. Les bords de ce trou forment un biseau dont l'angle varie avec l'angle d'attaque du faisceau d'ions, en général 16° , ce qui permet une zone observable jusqu'à 2 ou 3 μm du bord. La nouvelle génération d'amincisseur ionique étant bien plus performante que la précédente, l'amincissement est plus rapide, mais surtout, le point d'attaque du faisceau est bien moins aléatoire ce qui permet en général d'effectuer un trou au centre de l'échantillon, qui correspond à la zone ayant subi les plus fortes pressions.

Une autre technique d'amincissement a été testée : l'ultramicrotomie. Cette technique adaptée pour des échantillons biologiques, permet de faire des coupes du matériel suffisamment minces pour être transparentes aux électrons. Toute la coupe est alors observable en MET. Toutefois cette méthode n'a pu être appliquée aux échantillons étudiés, ceux-ci se cassant lors de la coupe même avec un couteau diamanté. Cette technique de préparation reste cependant valable pour d'autres matériaux, tels que les argiles. L'ultramicrotomie sera cependant probablement applicable dans le cas d'échantillons de cellule diamant plus petits.

IV. Mise en oeuvre et atouts du dispositif expérimental

Le dispositif expérimental comprenant la cellule à enclumes de diamant et le laser de puissance (YAG) permet de réaliser des synthèses à haute pression et haute température. Ces synthèses se déroulent de la manière suivante :

- montée en pression de l'échantillon dans la cellule à enclumes de diamant
- montée en température par chauffage à l'aide d'un laser de puissance
- retour à température ambiante tout en restant à haute pression
- retour à pression ambiante.

Les échantillons ramenés ainsi dans les conditions ambiantes seront observés en microscopie électronique à transmission après préparation.

Ce dispositif expérimental possède les propriétés suivantes :

- La pression atteinte en cellule à enclumes de diamant permet de synthétiser toutes les phases du manteau et de l'interface noyau/manteau,

- La vitesse de trempe ultra-rapide permet de figer la plupart des phases de synthèse. *Madon* (1980) a calculé une vitesse de trempe de l'ordre de 10^6 °C.s⁻¹. De telles vitesses sont atteintes parce que les échantillons sont de faible épaisseur (environ 20 µm) et qu'ils sont entourés de très bons conducteurs de la chaleur, les diamants. Il est cependant clair qu'on n'étudie que les phases trempées et que la structure des échantillons dans les conditions de synthèse n'est pas forcément celle observée. Cependant, pour la chimie, cela ne pose aucun problème dans la mesure où la diffusion pendant les temps de trempe et de décompression est quasi nulle.

C. Conclusion

Les différents montages expérimentaux permettent une étude in situ ou sur produits trempés de minéraux dans les conditions de pression et/ou de température du manteau terrestre. Toutefois, le four ne permet pas d'atteindre des températures très élevées, i.e. les températures du manteau plus profond, mais la gamme de température est suffisante car la décarbonatation des échantillons a toujours lieu en dessous de 1350°C à pression ambiante.

Nous disposons ainsi du matériel nécessaire à l'étude des minéraux à haute pression et/ou haute température. Ces différentes études font l'objet des chapitres suivants.

Chapitre IV

**Pétrographie des assemblages
silicate-carbonate à haute
pression et haute température :
Étude en microscopie
électronique en transmission
(MET)**

Nom	Composition	Pression	Température (courant laser)	Chauffage
CALC450	Calcite	450 kbar	19 A	bandes
DOL400	Dolomite + εPt	70,1 mV = 400 kbar	20 A	7 bandes
OLMAG400	Olivine + Magnésite	72,1 mV = 400 kbar	18 A	8 bandes
OLDOL400	Olivine + Dolomite	71 mV = 400 kbar	19 A	1/2 homogène, 1/2 3 bandes
ENDOL200	Enstatite + Dolomite	39,5 mV = 200 kbar	20 A	homogène
ENDOL300	Enstatite + Dolomite	54,5 mV = 300 kbar	20 A	homogène
ENDOL400	Enstatite + Dolomite	70,6 mV = 400 kbar	20 A	8 bandes
ENDOL500	Enstatite + Dolomite	500 kbar	20 A	homogène

Tableau IV-1 : Nom, composition et conditions de pression et de température de synthèse des différents échantillons observés en microscopie électronique en transmission. Les zones chauffées apparaissent toujours très sombres et sont donc optiquement aisément identifiables. Seul l'échantillon ENDOL200 a été difficile à chauffer, les zones chauffées n'étant pas devenues sombres.

Chapitre IV : Pétrographie des assemblages silicate-carbonate à haute pression et haute température : Étude en microscopie électronique en transmission (MET)

Le but de ce chapitre est d'étudier des échantillons issus de synthèses expérimentales en microscopie électronique en transmission, ceci afin d'aborder la stabilité des carbonates et la réactivité des assemblages carbonate-silicate dans les conditions de pression et de température du manteau supérieur et inférieur de la terre. La microscopie électronique permet d'obtenir sur de tels échantillons des informations structurales et chimiques comme cela a été précédemment décrit au chapitre II.

Nous étudierons successivement la stabilité de la calcite et de la dolomite dans les conditions mantelliques, puis la réactivité carbonate-silicate dans ces mêmes conditions. Auparavant, nous verrons la méthode de préparation des échantillons de départ et leurs conditions de synthèses.

A. Obtention des échantillons

Les carbonates utilisés pour les synthèses expérimentales sont :

- de la calcite commerciale en poudre
- de la dolomite naturelle d'Eugui
- de la magnésite de Brumado (État de Bahia).

Ces différents échantillons sont décrits en détail au chapitre I.

Les silicates utilisés dans ce travail sont au nombre de deux ; il s'agit d'une enstatite et d'une olivine provenant de la localité de San Carlos (Arizona). Ces deux silicates appartiennent au même échantillon et sont référencés sous SNC 7901. Leur composition chimique a été déterminée par une analyse microsonde et une formule chimique générale (ne tenant pas compte d'autres constituants que Si, Fe, Mg, O) donne $(\text{Mg}_{0.88}, \text{Fe}_{0.12})\text{SiO}_3$ pour l'enstatite et $(\text{Mg}_{0.88}, \text{Fe}_{0.12})_2\text{SiO}_4$ pour l'olivine.

Les différentes conditions des synthèses expérimentales et les échantillons obtenus et analysés dans cette étude sont décrits dans le tableau IV-1.

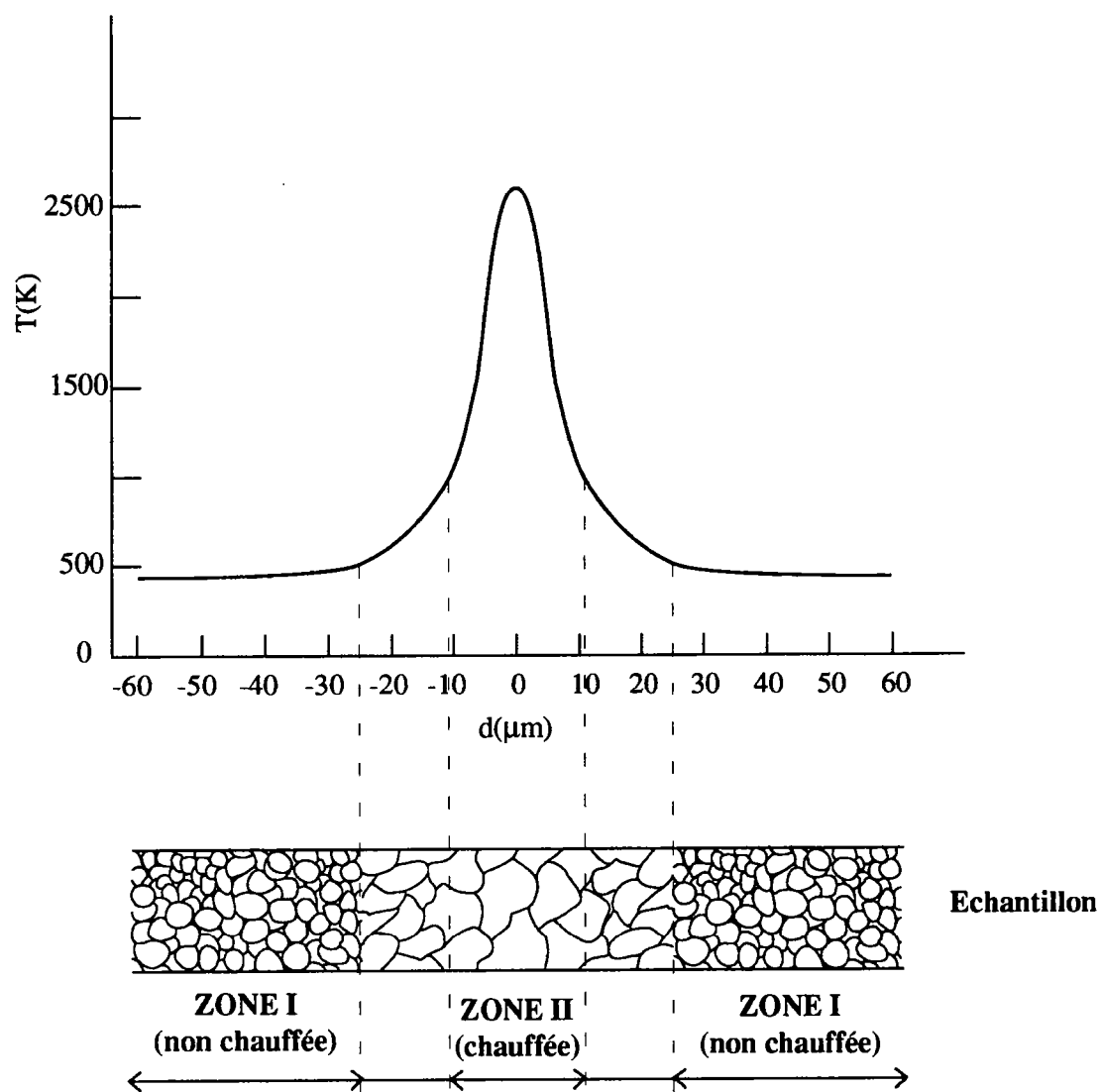


Figure IV-1 : Section idéale de l'échantillon CALC450 et estimation du profil de température lors du chauffage laser. La calcite-II forme en général une bande de quelques microns entre la zone-I et la zone-II.

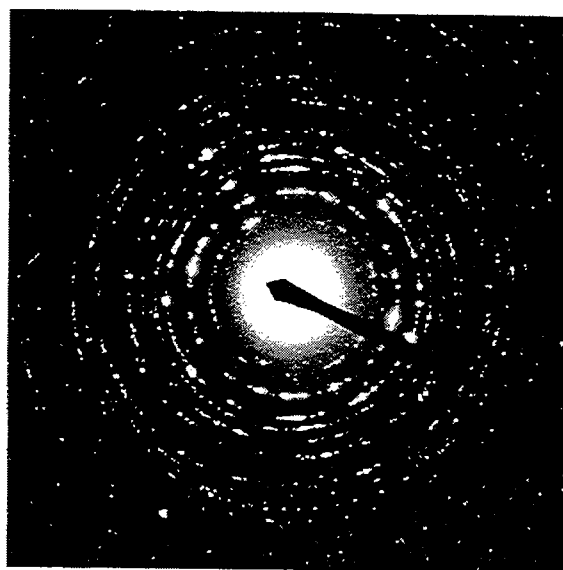
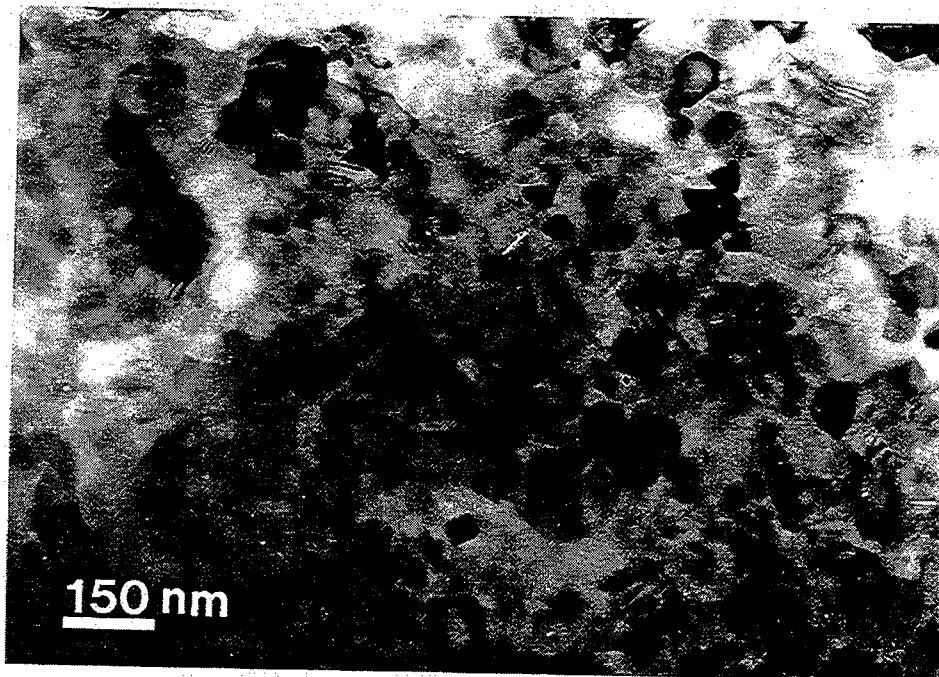


Figure IV-2 : Image et cliché de diffraction de la zone non chauffée. Les cercles concentriques du diagramme de diffraction ne permettent pas une indexation sans ambiguïté. (voir aussi tableau IV-2)

Pour la réalisation de ces synthèses, tous les échantillons ont été broyés pendant une heure dans un mortier en agate avant d'être mis dans la cellule à enclumes de diamant. Dans le cas des mélanges carbonate-silicate, tous les mélanges sont équimolaires. Le mélange a lui-même été broyé pendant une heure.

Dans les synthèses avec seulement des carbonates, un peu de poudre de platine a été rajoutée afin d'assurer une bonne absorption du rayonnement laser de chauffage.

Les échantillons ont été synthétisés et préparés pour l'observation en MET selon le mode opératoire présenté dans le chapitre précédent.

B Étude de la stabilité des carbonates

1. Stabilité de la calcite (échantillon CALC450)

L'échantillon de départ est une poudre commerciale de CaCO_3 de structure calcite-I dont la taille des grains est inférieure 1 μm . Après broyage, cet échantillon a été pressurisé jusqu'à 45 GPa et chauffé en bandes jusqu'à environ 2000-3000 K dans les parties les plus chaudes. Après trempe et décompression, l'échantillon est formé de bandes sombres chauffées et de bandes claires non chauffées (ou modérément chauffées) (voir figure III-7).

L'étude en microscopie électronique en transmission permet de faire les observations suivantes :

- Les zones-I (zones non chauffées, voir fig. IV-1) sont constituées d'un agrégat de cristaux isogranulaires de petite taille ($\approx 100 \text{ nm}$). La taille des grains est voisine de celle de la poudre de départ. Les diagrammes de diffraction obtenus sont constitués de cercles concentriques analogues à ceux obtenus sur des poudres (fig. IV-2). Ces diagrammes de poudre ne permettent pas de distinguer les deux polymorphes de CaCO_3 , à savoir la calcite-I et la calcite-II. Cependant, ils ne peuvent pas être indexés en aragonite (Tableau IV-2). Une étude en microdiffraction a permis d'obtenir des diagrammes de diffraction sur des monocristaux de quelques nanomètres. Ils révèlent que la zone-I est constituée majoritairement de calcite-I, et de quelques rares grains d'aragonite mais pas de calcite-II. Les diagrammes de poudre sont donc interprétés comme étant ceux de la calcite-I, la contribution mineure de l'aragonite ne pouvant être mesurée.

Calcite (fichier JCPDS)			Calcite-II (fichier JCPDS)			Aragonite (fichier JCPDS)			Cliché de diffraction de la zone-I
d hkl (Å)	hkl	I/I ₁	d hkl (Å)	hkl	I/I ₁	d hkl (Å)	hkl	I/I ₁	
3.86	102	12	4.110	011	5	4.212	2	110	3.82
3.035	104	100	3.816	002, 110	15	3.396	100	111	3.01
2.845	006	3	2.998	200, 11 $\bar{2}$	100	3.273	52	021	2.459
2.495	110	14	2.795	20 $\bar{2}$	5	2.871	4	002	2.255
2.285	113	18	2.474	020, 112	15	2.730	9	121	2.066
2.095	202	18	2.264	013, 12 $\bar{1}$	20	2.700	46	012	1.902
1.927	204	5	2.113	121, 21 $\bar{3}$	2	2.481	33	200	
1.913	108	17	2.064	12 $\bar{2}$	20	2.409	14	031	
1.875	116	17	1.954	113, 22 $\bar{1}$	5	2.372	38	112	

Tableau IV-2 : Distances interréticulaires issues du fichier JCPDS de la calcite, de la calcite-II et de l'aragonite comparées aux interréticulaires mesurées à partir du cliché de diffraction de la figure IV-2.

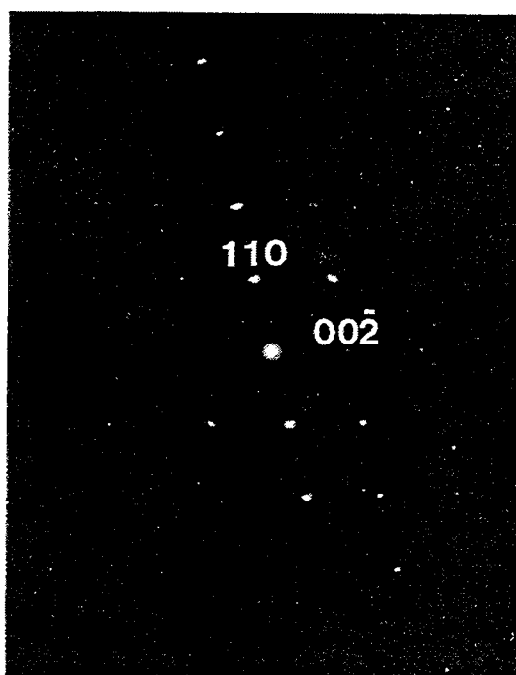
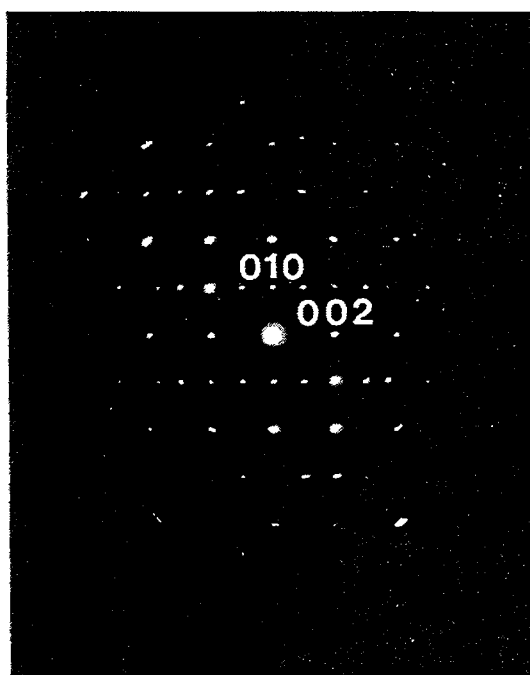
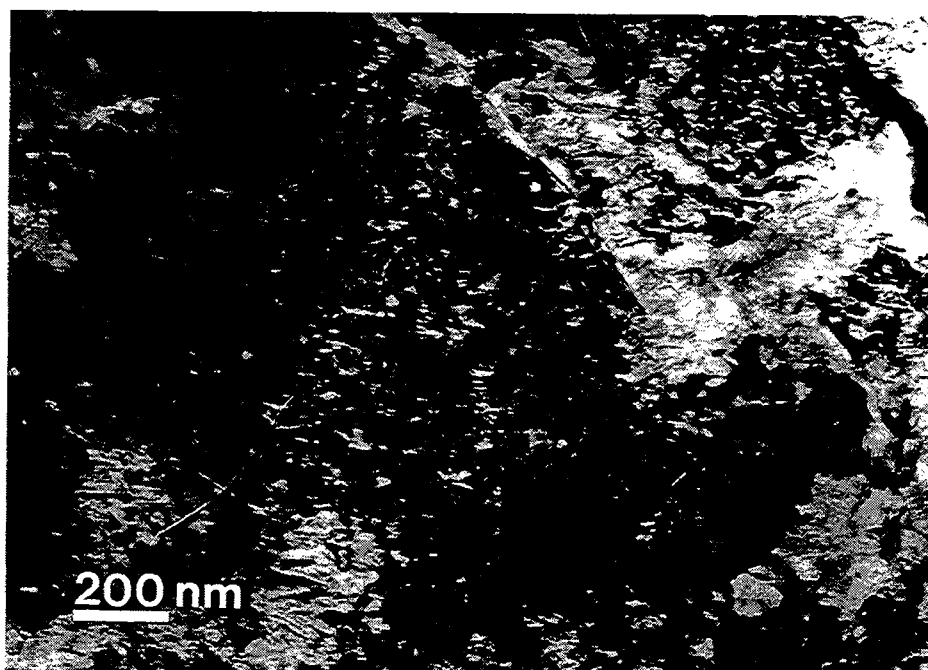


Figure IV-3 : Image et clichés de diffraction de la calcite-II. Les deux plans réciproques sont indexés en calcite-II en accord avec le groupe d'espace monoclinique $P2_1/c$. Les deux plans réciproques $(100)^$ et $(\bar{1}\bar{1}0)^*$ sont reliés par une rotation de 38° autour de l'axe $[001]^*$. Cet angle mesuré est égal à l'angle théorique calculé pour passer d'un plan à l'autre. Notez également la forte densité de défauts (parois de dislocation et macles complexes).*

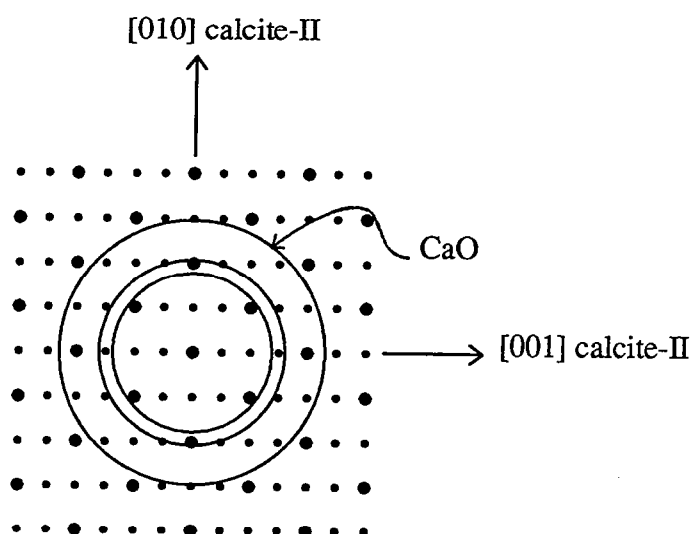
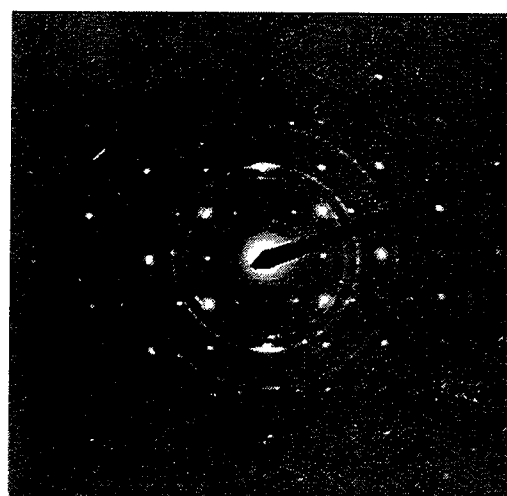
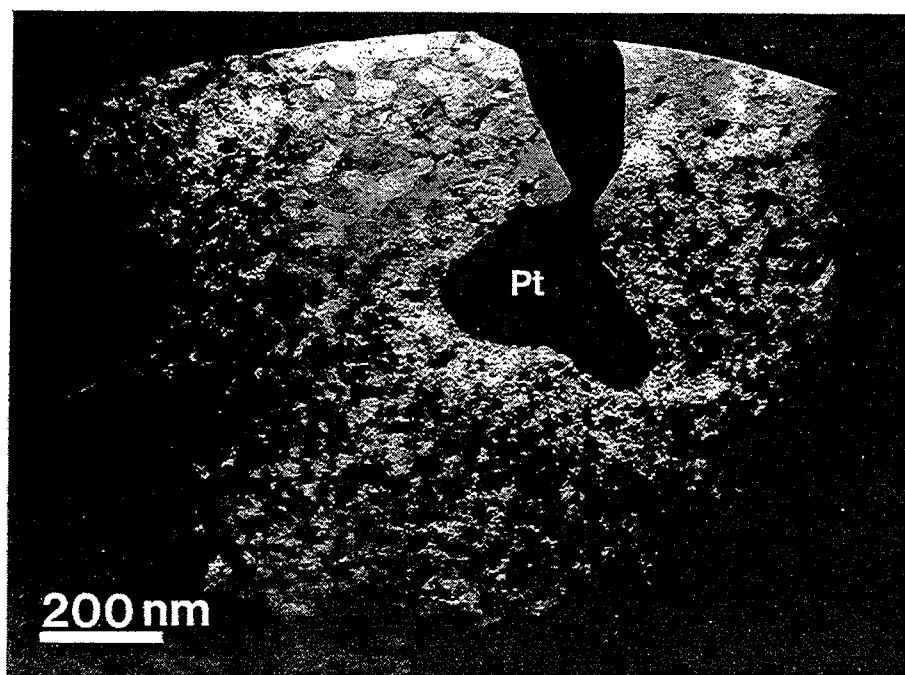


Figure IV-4 : Aggrégat polycristallin (taille des grains de l'ordre de 10 nm) de CaO issu de la transformation sous le faisceau d'électrons de grands cristaux (taille de l'ordre du μm) de calcite-II et cliché de poudre associé à CaO. On reconnaît également sur le cliché le réseau réciproque de la calcite-II environnante non transformée.

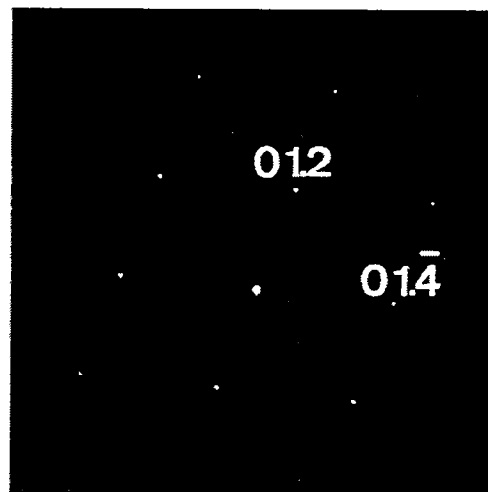
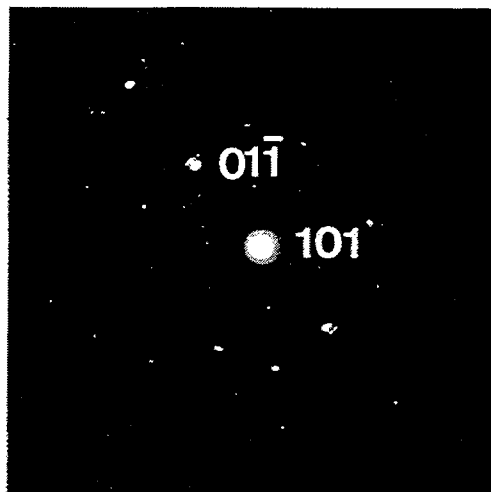
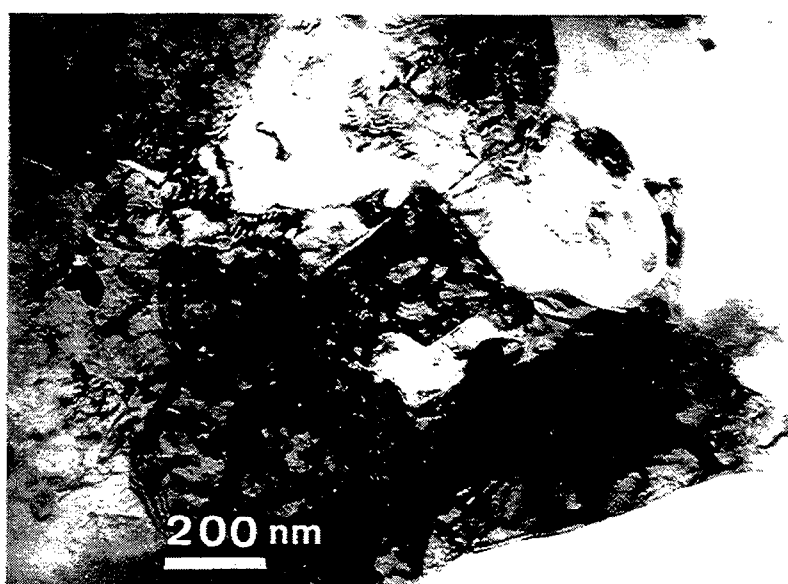


Figure IV-5 : Image et clichés de diffraction de la calcite et de la magnésite issues de la décomposition de la dolomite à 40 GPa (échantillon DOL400). CaCO_3 est indexé en calcite-II (à gauche) et MgCO_3 en magnésite (à droite).

- La zone-II, qui est la zone chauffée (fig. IV-1), est aisément identifiée en microscopie électronique en transmission, parce que les grains sont de taille beaucoup plus grande (quelques μm) par rapport à la zone-I. La calcite-I et l'aragonite sont les phases les plus abondantes. Ces phases présentent de nombreux défauts cristallographiques (macles et dislocations) probablement dûs aux contraintes déviatoriques importantes régnant au sein de la cellule ou à des rétro-morphoses. Des grains de calcite-II (de quelques μm) sont observés et forment en général une bande de quelques μm de largeur entre la zone-I et la zone-II (fig. IV-1).

Les cristaux de calcite-II présentent des évidences de déformation plastique intense et possèdent une densité de dislocation importante ($> 10^{13} \text{ m}^{-2}$) (fig. IV-3). Des parois de dislocation ainsi que des macles complexes sont observées. Les clichés de diffraction de telles zones ne peuvent être indexés qu'en calcite-II, en accord avec le groupe d'espace $P2_1/c$ (fig. IV-3). De manière à identifier sans ambiguïté la présence de calcite-II, plusieurs diagrammes de diffraction ont été enregistrés pour des inclinaisons différentes de l'échantillon par rapport au faisceau d'électrons incident. Pour un grain donné, tous les d_{hkl} et les angles obtenus à partir des diagrammes de diffraction sont compatibles avec la structure et le groupe d'espace de la calcite-II décrits par *Merrill et Bassett* (1975). Par exemple, deux diagrammes de diffraction (correspondant aux plans réciproques $(1\bar{1}0)^*$ et $(100)^*$) présentés figure IV-3 sont reliés par une rotation de 38° autour de la direction $[001]^*$, ce qui correspond à l'angle calculé nécessaire pour passer d'un cliché à l'autre. Toutes les données obtenues ne sont compatibles qu'avec la structure de la calcite-II, et totalement incompatibles avec un autre polymorphe connu de CaCO_3 , même maclé. C'est la première fois que de la calcite-II a été observée dans les conditions de pression et de température ambiantes.

Le chauffage local ou l'irradiation de l'échantillon par le faisceau d'électrons induit la transformation des grains de calcite-II de quelques μm en un agrégat de cristaux de 10 nm environ de CaO (fig. IV-4). Ceci a également été observé par *McTigue et Wenk* (1985) sur la calcite-I et l'aragonite.

La calcite-III n'a jamais été observée dans ces échantillons. Elle n'est pas trempable ou alors, elle n'a jamais été produite.

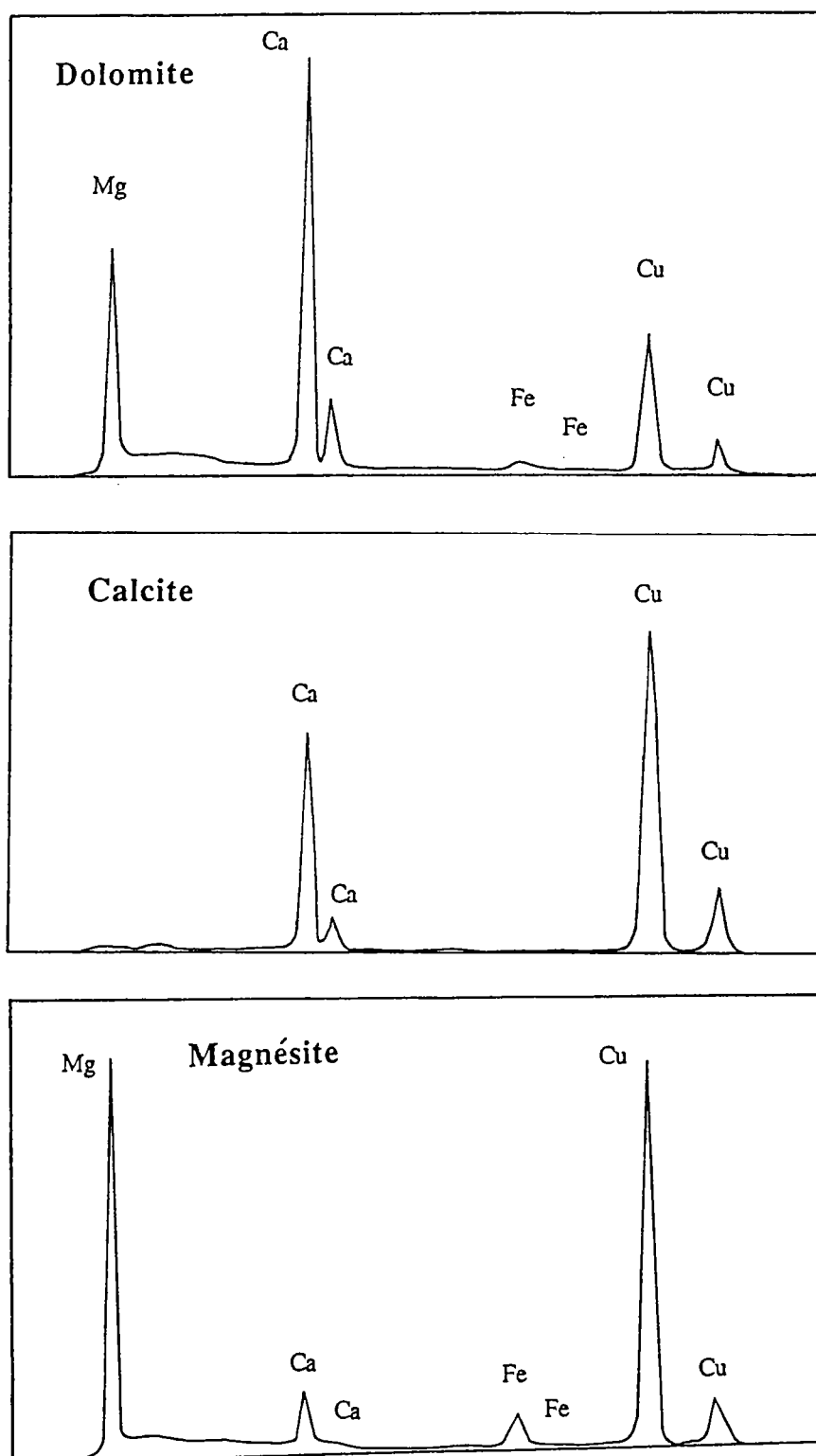


Figure IV-6 : Microanalyses X de la dolomite de départ et des phases résultant de la décomposition en calcite et magnésite.

Elément	facteur K	Dolomite \longrightarrow Magnésite + Calcite	Enstatite + Dolomite \longrightarrow Ca-pérovskite + Magnésite + Calcite
CaO	0.797	58	8 89 — 58 44 3 91
MgO	1.919	42	92 11 31 42 — 92 9
SiO ₂	1.000	—	— — 62 — 53 — —
FeO	0.971	—	— — 7 — 3 5 —

Elément	facteur K	Olivine + Dolomite \longrightarrow Mg-pérovskite +mw + Ca-pérovskite + Magnésite	grenat
CaO	0.797	—	58 — 48 — 31
MgO	1.919	51	42 38 73 — 93 8
SiO ₂	1.000	38	— 57 — 52 — 47
FeO	0.971	11	— 5 27 — 7 14

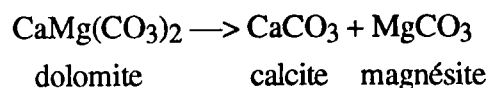
Tableau IV-3 : Compositions chimiques représentatives des produits des réactions DOL400, OLMAG400, et de la série ENDOL (en % de poids d'oxyde).

Element	facteur K	Olivine + Magnésite \longrightarrow Mg-pv + mw + Magnésite
MgO	1.919	51 100 32 73 98
SiO ₂	1.000	38 — 61 — —
FeO	0.971	11 — 7 27 2

II. Stabilité de la dolomite (échantillon DOL400)

L'échantillon ayant servi à réaliser cette synthèse est une poudre de dolomite d'Eugui, comprimée à 40 GPa et chauffée à 2000 K environ.

En microscopie électronique en transmission, on observe qu'à haute pression et haute température, la dolomite se décompose selon la réaction :



La figure IV-5 montre une image de l'assemblage $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$ ainsi que les clichés de diffraction correspondant qui montrent que CaCO_3 et MgCO_3 sont trempés avec leur structure rhomboédrique de pression et température ambiantes. Dans certains cas, des grains de calcite-II ont été préservés lors de la trempe et de la décompression, comme ceci a été observé dans les expériences de compression de la calcite à hautes températures (*Biellmann et al.*, 1993a et paragraphe précédent). La figure IV-6 et le tableau IV-3 présentent les microanalyses X de la dolomite de départ et des phases issues de sa décomposition. Il est difficile de mesurer la solubilité mutuelle exacte des deux phases à partir de telles analyses semi-quantitatives. Cependant, on estime que $\text{Ca}/(\text{Ca}+\text{Mg})$ dans la calcite et $\text{Mg}/(\text{Ca}+\text{Mg})$ dans la magnésite sont similaires et de l'ordre de 0,9. Dans cet échantillon, ni CaO , ni MgO n'ont été observés indiquant que la transformation de la dolomite se fait certainement sans décarbonatation. Toutefois, des réactions de décarbonatation / recarbonatation instantanées pourraient se produire dans la cellule. Mais vu les températures de décarbonatation calculées à ces pressions (4000 K à 40 GPa) (*Redfern et al.*, 1993), il est vraisemblable que cela ne se soit pas produit.

Il est intéressant de comparer ces observations avec les données existantes sur le joint $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$. *Irving et Wyllie* (1975) ont étudié ce joint jusqu'à 3,6 GPa (voir fig. I-2). Les compositions des produits de la réaction de décomposition de la dolomite dans l'échantillon DOL400 ne peuvent pas être simplement expliquées en utilisant leur diagramme de stabilité. Des travaux plus détaillés sont indispensables pour comprendre les présentes expériences. Il serait intéressant de bâtir un diagramme de phase précis pour le joint $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$ à hautes pressions.

III. Discussion

L'échantillon CALC450 donne des informations sur le comportement complexe des transformations de la calcite-I à 45 GPa et pour des températures de 300 à 2000-3000 K. Les principaux résultats sont les suivants :

- D'un point de vue chimique, CaCO_3 est une phase stable à très hautes pression et température, et aucune réaction de disproportionation $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ n'a été observée, même dans les parties les plus chaudes de l'échantillon. Ces observations suggèrent que CO_2 peut être piégé dans les carbonates dans le manteau supérieur et dans le manteau inférieur.

- La calcite-II a été trempée à partir de calcite modérément chauffée et comprimée à 45 GPa.

- De l'aragonite peut se former aux dépens de la calcite à 45 GPa, dans des conditions variées, soit en dedans, soit en dehors des bandes chauffées.

La présence de ces différents polymorphes dans le même échantillon ne peut pas être clairement expliquée en terme d'équilibre de phase. Plusieurs schémas de formation, préservation ou transformation inverse lors de la trempe peuvent être discutés.

La présence de calcite-I dans les bandes non chauffées est clairement comprise. Avec la pression, la calcite-I se transforme successivement en calcite-II puis en calcite-III (*Bridgman, 1939 ; Davis, 1964*). Ces réactions étant displacives, la calcite-I est le produit de la transformation inverse d'un polymorphe de plus haute pression (calcite-II, calcite-III ou un autre polymorphe de haute pression inconnu).

Dans les bandes non chauffées, de l'aragonite a été observée, ce qui suggère que l'aragonite peut se former par réaction à l'état solide à très basse température et haute pression lorsque la diffusion est inefficace. Le mécanisme exact d'une telle transition à basse température n'est pas identifié. Les dislocations pourraient jouer un rôle important soit en favorisant la réaction via des dislocations partielles (*Gillet et Madon, 1982 ; Madon et Gillet, 1984*), soit en introduisant un excès d'énergie interne dans les grains de calcite de départ (*Dandurand et al., 1982 ; Gillet et al., 1987*).

L'observation d'aragonite, de calcite-I et de calcite-II dans les bandes chauffées est difficile à interpréter. Ces observations sont à mettre en relation avec les gradients de température dans l'échantillon, et avec la préservation métastable ou la transformation inverse lors de la trempe ou lors de la décompression. La calcite-I dans les bandes chauffées peut être soit un cristal n'ayant pas réagi, soit le produit de la transformation inverse d'un polymorphe de plus haute pression (aragonite, calcite-II, calcite-III ou un autre polymorphe inconnu). La première hypothèse semble improbable parce que la taille

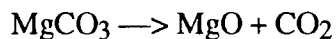
et la texture des grains de calcite-I sont clairement différentes de celles du produit de départ et des grains de calcite-I présents dans les parties non chauffées de l'échantillon.

L'aragonite des bandes transformées peut être le produit de la transformation inverse d'un polymorphe inconnu de haute pression de CaCO_3 , ou une phase stable dans les conditions de pression et de température de l'expérience, en accord avec les observations de *Liu et Bassett* (1986) montrant que l'aragonite est stable entre 25-28 GPa et 800-1000°C et avec celles de *Kraft et al.* (1991) montrant qu'elle est stable jusqu'à 40 GPa et 2000 K.

La calcite-II est observée dans les zones chauffées. Elle peut être une phase stable dans les conditions de pression et de température existant aux bords des bandes, ou être le produit de la transformation inverse d'une autre phase stable dans ces conditions particulières.

Finalement, il n'est pas impossible que la calcite-I, la calcite-II et l'aragonite soient des produits issus de la transformation inverse d'un polymorphe de CaCO_3 instable et non observé. Il est peu vraisemblable que de la décarbonatation-recarbonatation se produise car alors on ne formerait pas de la calcite-I. Par contre, l'aragonite et la calcite-II pourraient éventuellement correspondre à de la recarbonatation. Cependant, vu les courbes de décarbonatation calculées (*Martinez, 1993*), il est peu probable que de telles réactions se soient produites dans la cellule.

Les données obtenues à partir de l'échantillon DOL400 montrent que dans les conditions de pression et de température du manteau inférieur, les carbonates sont stables par rapport aux assemblages décarbonatés de type $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{CO}_2$. Ceci n'est pas vraiment surprenant compte tenu du fait qu'il a été montré que les réactions de décarbonatation sont thermodynamiquement difficiles à hautes pressions (*Irving et Wyllie, 1973 ; Ellis et Wyllie, 1980*). Par exemple, si on considère la réaction solide/fluide



une extrapolation des données de *Goldsmith et Heard* (1961) et *Irving et Wyllie* (1973) implique que la décarbonatation aurait lieu pour des températures supérieures à 4000 K dans les conditions de pression typiques du manteau inférieur. Une telle estimation, même si elle n'est que qualitative, suggère que les carbonates sont stables par rapport à l'assemblage décarbonaté dans les conditions de pression et de température du manteau inférieur.

La dolomite se décompose à haute pression et haute température en magnésite calcique et en calcite magnésienne. Cette réaction provoque un changement de volume de $-0,61 \text{ cm}^3/\text{mol}$ à pression et température ambiantes. Les compressibilités et les coefficients de dilatation thermique seraient nécessaires pour estimer le changement de volume induit par cette réaction à hautes pressions et température. Étant donné les faibles changements de volume et d'entropie de la réaction dans les conditions ambiantes, il n'est pas surprenant, mais pas évident non plus, que la dolomite se décompose en calcite et magnésite à hautes pressions et température.

De plus, il faudrait expliquer pourquoi la calcite magnésienne est trempée avec la structure de la calcite-I le plus souvent, et non pas avec celle d'un polymorphe de haute pression de CaCO_3 . La magnésite gardant toujours la structure de la calcite-I à haute pression (jusqu'à 30 GPa) et température ambiante (*Kraft et al.*, 1991 ; *Biellmann et al.*, 1992 ; *Gillet et al.*, 1993), et MgCO_3 étant toujours trempé avec la structure de la calcite-I à partir des expériences à haute pression et haute température, il est possible que la stabilité de la structure calcite-I soit fortement augmentée par la substitution, même faible, de Ca par Mg. D'autre part, aucune transition de phase n'a été observée dans les spectres vibrationnels de la magnésite et de la dolomite à température ambiante et pour des pressions de 25 à 40 GPa respectivement (*Kraft et al.*, 1991 ; *Biellmann et al.*, 1992 ; *Gillet et al.*, 1993).

IV. Conclusion

Dans l'ensemble des échantillons, aucune réaction de disproportionation n'a été observée. De plus, les réactions de décarbonatation / recarbonatation instantanées sont écartées vu les courbes de décarbonatation calculées (*Redfern et al.*, 1993 ; *Martinez*, 1993). Les carbonates étudiés sont donc stables par rapport aux assemblages décarbonatés dans les conditions mantelliques.

Dans les conditions de pression et de température du manteau terrestre, la dolomite n'est pas stable. Elle se décompose en calcite + magnésite. La calcite a une structure calcite-I le plus souvent, et parfois adopte celle de la calcite-II.

D'autre part, dans les conditions du manteau, la forme stable de CaCO_3 ne semble pas être plutôt l'aragonite que la calcite-II. Une étude plus détaillée utilisant la spectroscopie Raman in situ à simultanément haute pression et haute température devrait permettre de résoudre ce problème, à savoir quelle serait la structure de CaCO_3 dans les conditions du manteau terrestre.

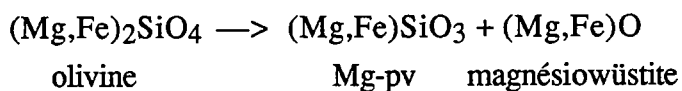
Ces expériences nous montrent clairement que la calcite et la magnésite sont des carbonates potentiellement stables dans les conditions de pression et de température du manteau inférieur de la terre.

C. Réactivité carbonate-silicate

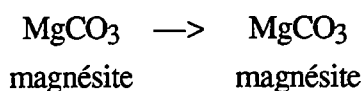
Nous avons vu dans le paragraphe précédent que la calcite et la magnésite sont des carbonates stables dans le manteau inférieur. Qu'en est-il lorsqu'ils sont en contact avec les silicates du manteau? C'est l'objet de l'étude de ce paragraphe.

I. Olivine-magnésite (échantillon OLMAG400)

Le mélange broyé olivine + magnésite a été comprimé à 40 GPa et chauffé à environ 2000-3000 K dans les bandes transformées (pour l'estimation de la température, voir chapitre III). On observe que l'olivine se décompose en pérovskite magnésienne (Mg-pv) et en magnésiowüstite (mw), la magnésite restant stable. Ces réactions s'écrivent :



et



Entre les différents produits de ces deux réactions, des échanges chimiques se produisent.

La figure IV-7 présente une image de l'assemblage magnésite, pérovskite magnésienne (Mg-pv) et magnésiowüstite (mw) ainsi qu'une image de magnésite seule. Cette figure comporte également un cliché de diffraction de magnésite montrant qu'elle est trempée dans sa structure rhomboédrique stable à pression et température ambiantes. Les microanalyses X des produits de la réaction sont présentées tableau IV-3. MgSiO_3 est trempé sous forme d'une phase amorphe délimitée par des contours cubiques (fig. IV-7). Il est fort probable que MgSiO_3 ait une structure de pérovskite cubique à hautes température et pression, et qu'il devient amorphe lors de l'amincissement ionique. La

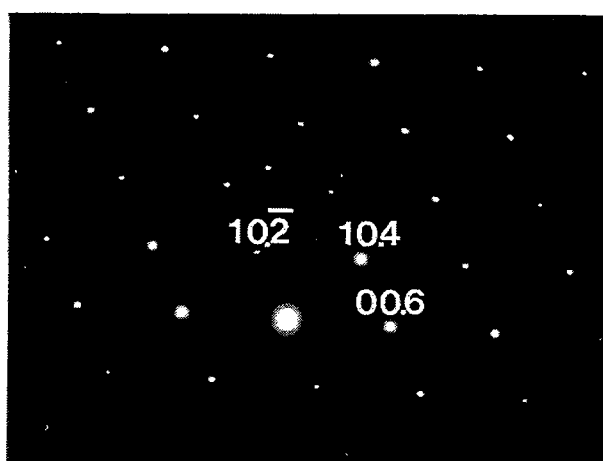
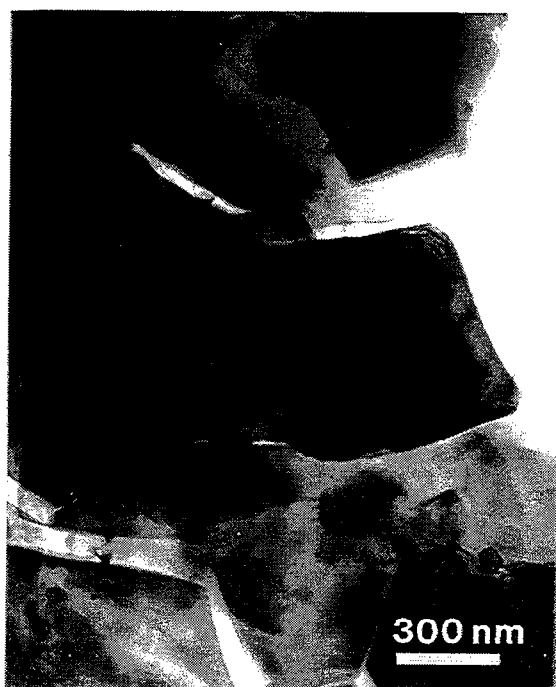


Figure IV-7 : Assemblage pérovskite magnésienne, magnésio-wüstite et magnésite (à gauche) , image de magnésite (à droite) et cliché de diffraction de magnésite montrant qu'elle est trempée avec sa structure rhomboédrique stable dans les conditions de pression et de température ambiantes.

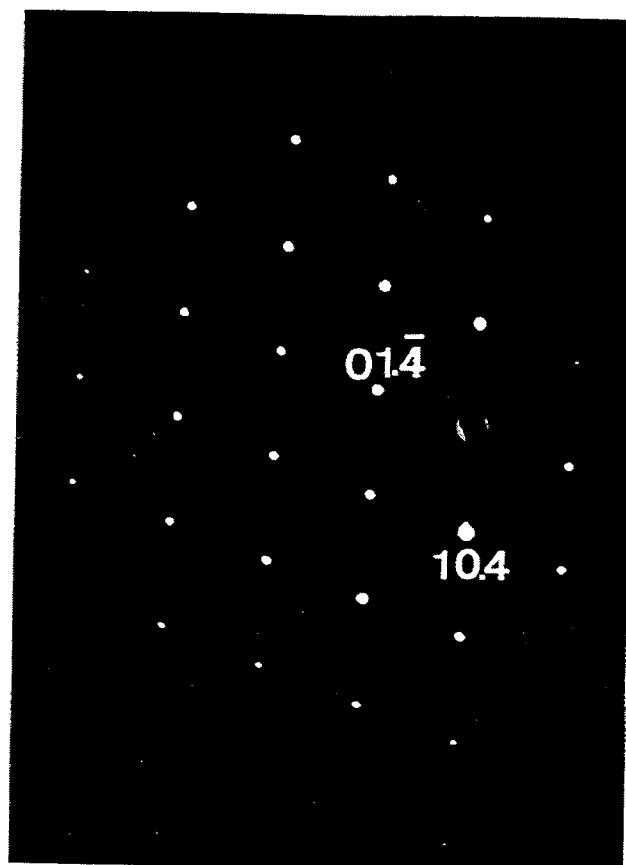


Figure IV-8 : Assemblage magnésite/pérovskite calcique et cliché de diffraction de la magnésite. La phase amorphe délimitée par des contours cubiques résulte de la trempe de la pérovskite calcique. Elle est entourée de magnésite trempée avec sa structure stable dans les conditions ambiantes.

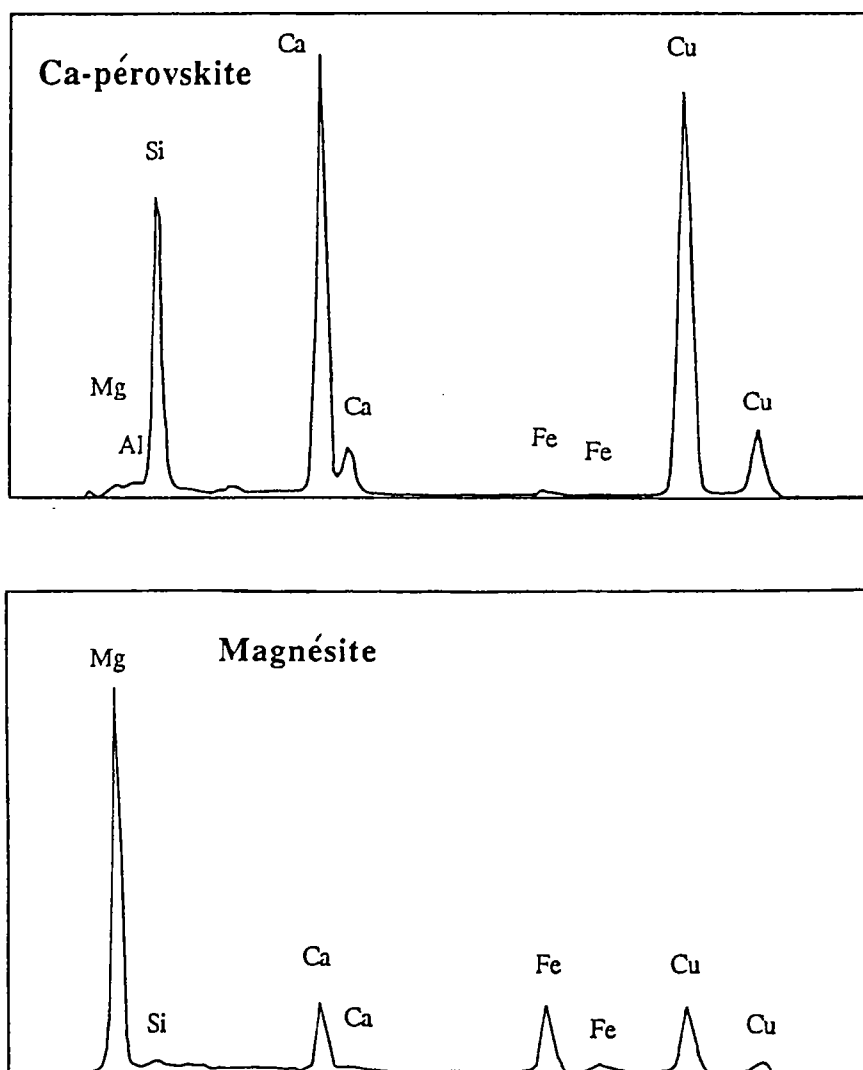


Figure IV-9 : Microanalyses X de la pérovskite calcique et de la magnésite issues des expériences de la série ENDOL

décomposition de l'olivine en Mg-pv et en mw est similaire à celle décrite par d'autres auteurs (Guyot *et al.*, 1988).

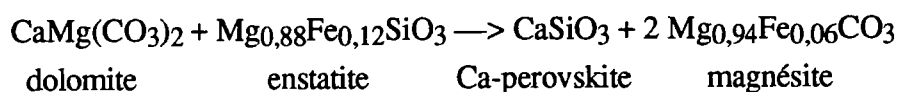
Dans les bandes non chauffées, on retrouve l'olivine de départ très déformée ainsi que de la magnésite.

II. Enstatite-dolomite (échantillons ENDOL 200, 300, 400, 500)

Dans la série d'expériences ENDOL, le même mélange broyé enstatite + dolomite a été comprimé jusqu'à 20, 30, 40 et 50 GPa, et porté à des températures de l'ordre de 1500-3000 K respectivement pour les échantillons ENDOL200, ENDOL300, ENDOL400 et ENDOL500 (tableau IV-1).

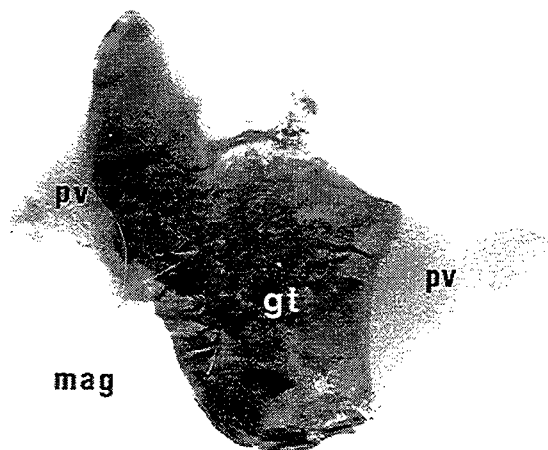
Dans les expériences de la série ENDOL, lorsque les grains de dolomite sont éloignés des grains d'enstatite, on observe la décomposition de la dolomite en calcite + magnésite, comme cela a été décrit dans l'échantillon DOL400.

Quand les grains de dolomite et d'enstatite sont proches, le carbonate réagit avec le silicate pour produire de la pérovskite calcique CaSiO_3 (Ca-pv) et de la magnésite MgCO_3 . Le bilan global peut s'écrire :



La figure IV-8 présente une image de l'assemblage magnésite et pérovskite calcique ainsi qu'un cliché de diffraction de la magnésite indiquant qu'elle est trempée avec la structure rhomboédrique stable dans les conditions ambiantes. Les microanalyses X sont présentées figure IV-9 et dans le tableau IV-3. CaSiO_3 est trempé sous forme d'une phase amorphe délimitée par des contours de formes cubiques (fig. IV-8). Ainsi, CaSiO_3 a probablement une structure de pérovskite cubique à haute température et haute pression et devient amorphe au cours de la décompression comme cela est en général reporté dans la littérature (Mao *et al.*, 1989). La pérovskite calcique contient souvent peu de magnésium ($\text{Mg}/(\text{Ca}+\text{Mg}) < 0,05$) (fig. IV-9).

La réaction carbonate-silicate n'est, en général, pas équimolaire car la répartition des deux phases n'est pas homogène à l'échelle du micron. Ceci explique que de la calcite, de la pérovskite magnésienne (Mg-pv), tout comme de la magnésite avec différents teneurs en fer, sont observées par endroits dans l'échantillon.



100 nm

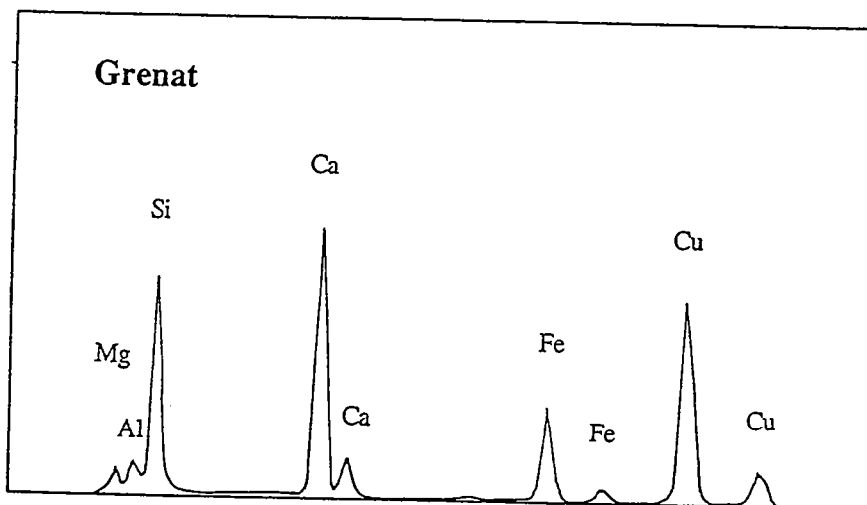
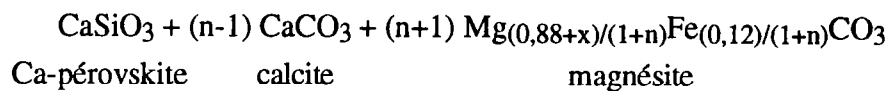
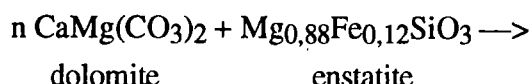
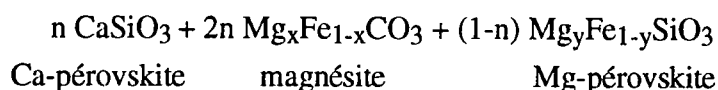
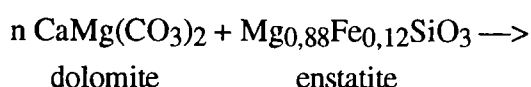


Figure IV-10 : Image, cliché de diffraction et microanalyse X de la phase grenat. Le grenat (phase cristalline centrale) est entouré à droite et à gauche par une phase amorphe qui est le produit trempé de la pérovskite calcique, et en bas à gauche par une autre phase cristalline, la magnésite. Le cliché de diffraction est celui du grenat (axe de zone $[\bar{1}11]$).

Par exemple, si $n > 1$ moles de dolomite ont réagi avec une mole d'enstatite, la réaction devient :



Si $n < 1$ (de faibles valeurs de n sont plus proches de la chimie du manteau), la réaction s'écrit alors :



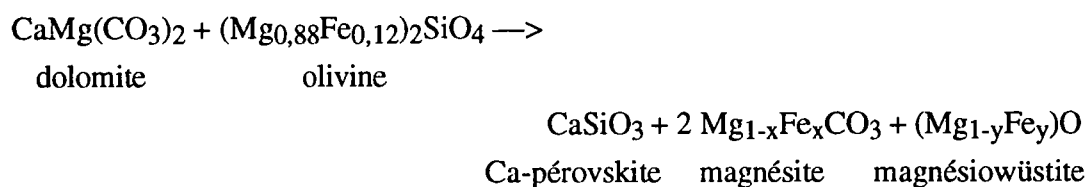
Dans l'échantillon comprimé à 20 GPa, on observe de plus, en contact avec la magnésite et Ca-pv, une phase silicatée cristalline (fig. IV-10). La symétrie cubique des clichés de diffraction ($a = 11,62 \text{ \AA}$) et l'analyse chimique (fig. IV-10) permettent de proposer qu'il s'agit d'un grenat majoritaire, très riche en calcium ($\text{Ca}/(\text{Ca}+\text{Mg}+\text{Fe}) > 0,5$, fig. IV-10 et tab. IV-3). La coexistence de Ca-pv pur avec une phase grenat Ca-Mg (ou une phase inconnue) a été reportée par *Gasparik* (1990) et par *Takahashi et Ito* (1987). Il est intéressant de noter que le rapport $(\text{Ca}+\text{Mg}+\text{Fe})/\text{Si}$ est significativement supérieur à 1. Ceci peut être dû à des sections ayant une émission atypique dans cette phase, mais c'est improbable. Une autre possibilité est que les ions carbonates soient dissous dans cette phase, mais le système d'analyse ne permettant pas l'analyse du carbone, il est impossible de conclure de manière définitive. Une étude plus détaillée sera nécessaire pour mieux comprendre la signification de cette phase grenat.

III. Olivine-dolomite (échantillon OLDOL400)

Un mélange broyé d'olivine et de dolomite a été porté à 40 GPa et 1500-3000K environ.

On observe, lorsque la dolomite est loin des grains d'olivine, d'une part la décomposition de dolomite en calcite et magnésite d'une manière analogue à celle de l'échantillon DOL400 et d'autre part la décomposition bien connue de l'olivine en pérovskite magnésienne (Mg-pv) et en magnésioiwüstite (mw) (Guyot *et al.*, 1988).

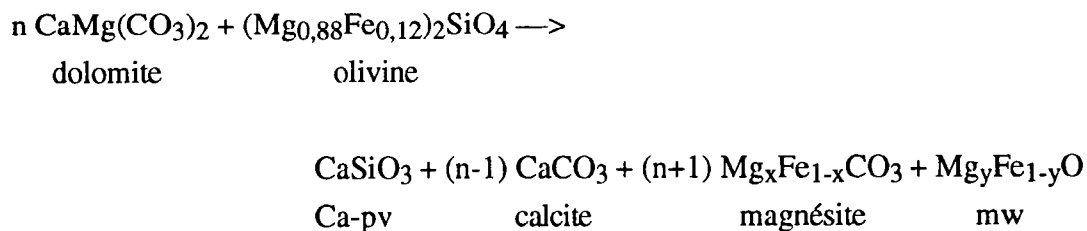
Lorsque la dolomite et l'olivine sont très proches, on observe la production d'une pérovskite calcique CaSiO_3 (Ca-pv), d'une magnésioiwüstite $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}$ (mw), et de magnésite MgCO_3 . La réaction équimolaire stoechiométrique correspondante est :



avec $x < y$.

La figure IV-11 montre l'assemblage magnésite, Ca-pv et mw. La magnésite est trempée avec sa structure rhomboédrique stable à pression ambiante, et la mw avec sa structure cubique de type NaCl (fig. IV-12a). Dans le tableau IV-3, les microanalyses X sont présentées. Ca-pv trempé est amorphe, comme dans les expériences de la série ENDOL. Les cubes formés par la phase CaSiO_3 amorphe sont moins bien définis que dans les expériences ENDOL (fig. IV-11). Ca-pv contient en général de faibles quantités de magnésium et de fer. Comme dans les expériences de la série ENDOL, la réaction n'est pas toujours équimolaire et donne lieu, en fonction de la localisation dans l'échantillon, à l'existence de phases résiduelles comme la calcite, la Mg-pv, et des magnésites avec différentes teneurs en fer.

Par exemple, si $n > 1$ moles de dolomite ont réagi avec une mole d'olivine, la réaction devient :



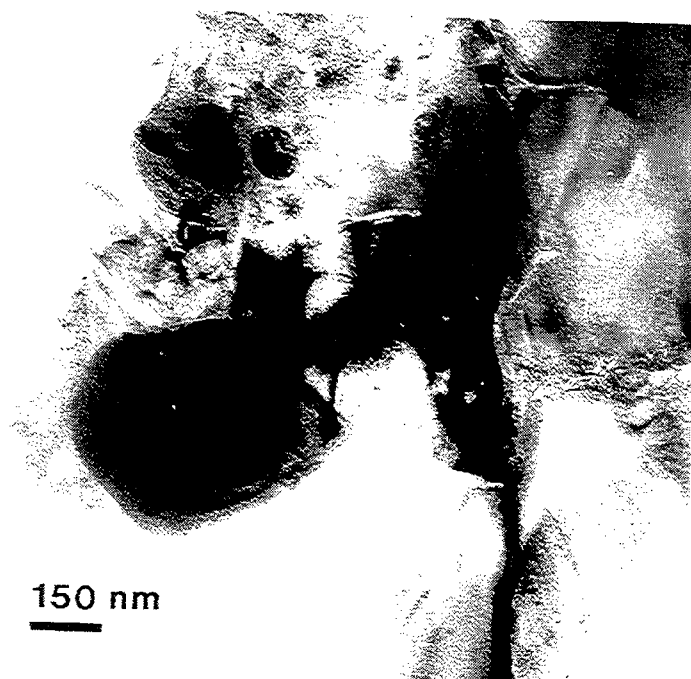


Figure IV-11 : Assemblage magnésite, pérovskite calcique et magnésiowüstite. La phase amorphe délimitée par des contours cubiques est le produit trempé de la pérovskite calcique. Cette phase est entourée de magnésite. Un cristal rond de magnésiowüstite est situé dans la partie supérieure de l'image. La magnésite est trempée avec sa structure rhomboédrique stable dans les conditions ambiantes.

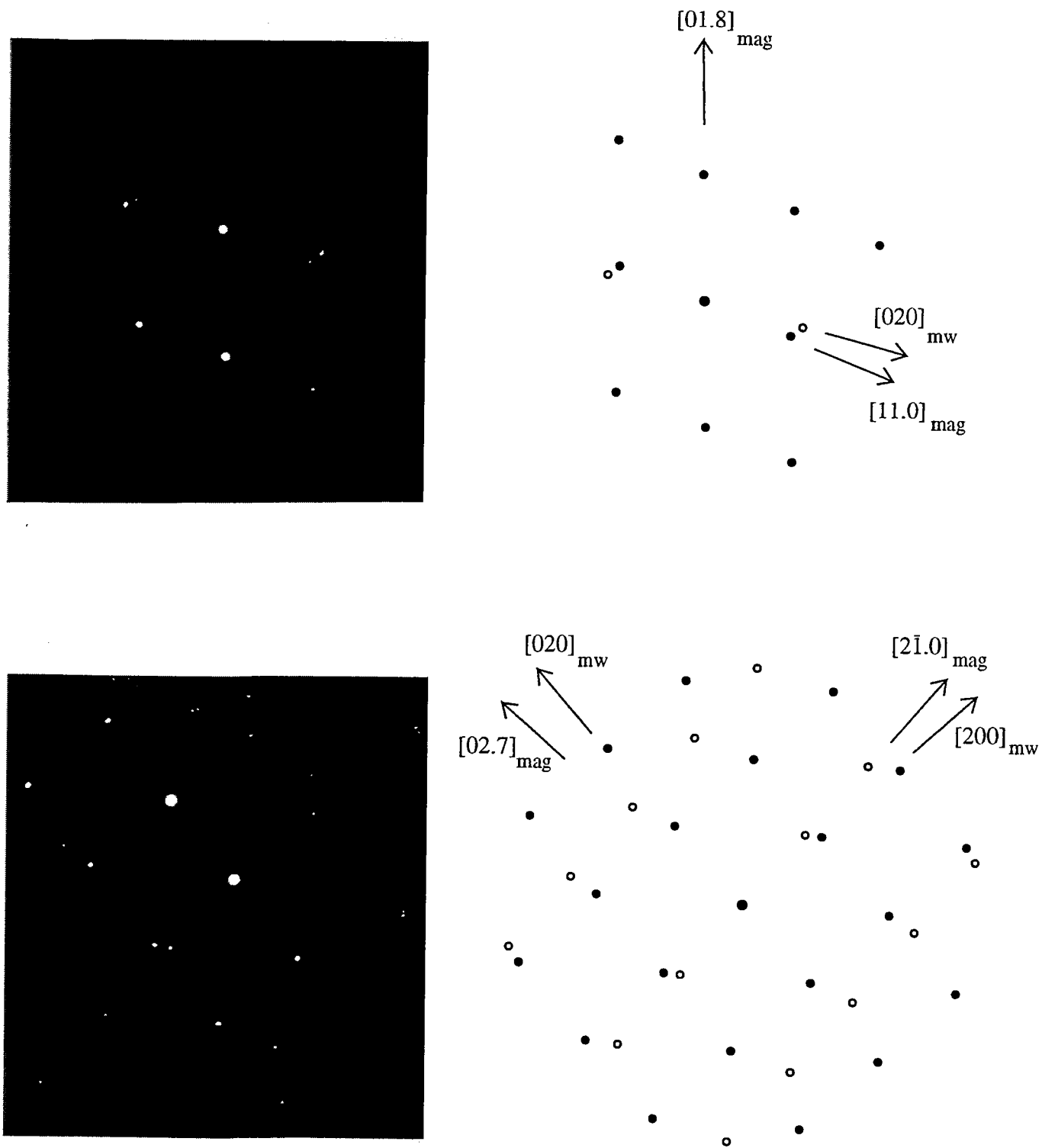


Figure IV-12 : (a) Clichés de diffraction de la magnésite et de la magnésioiwüstite observées dans les intercroissances. Notez que les deux clichés sont toujours superposés à cause de la petite taille des deux domaines.

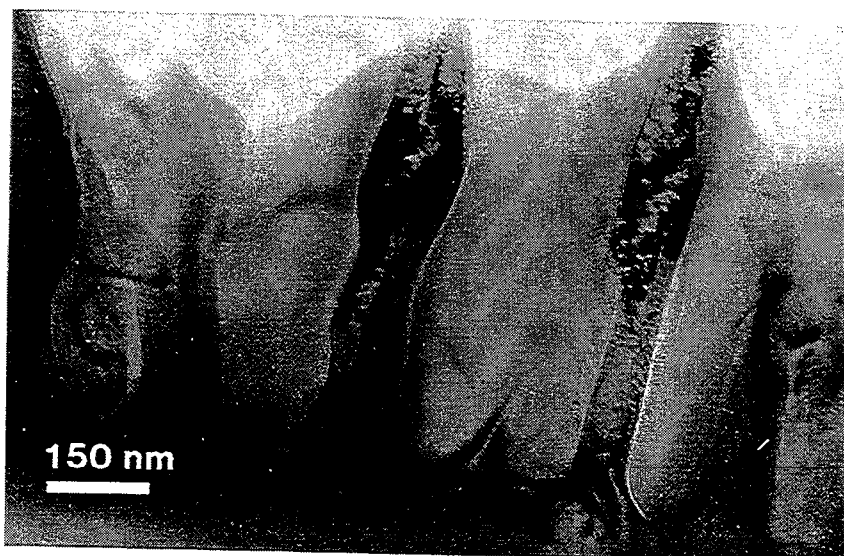
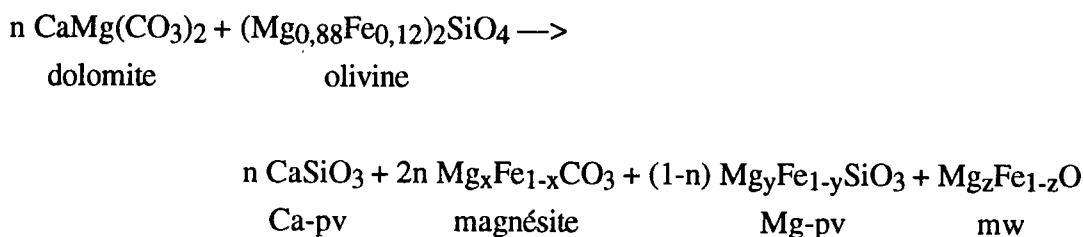


Figure IV-12 : (b) Intercroissances de magnésite (bandes larges) et de magnésiowüstite (bandes étroites).

Si $n < 1$ (les petites valeurs de n sont proches de la chimie du manteau), la réaction est :

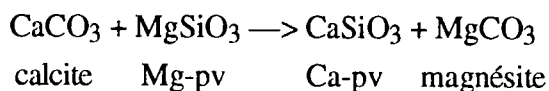


Des intercroissances entre des cristaux de magnésite et de mw ont été observées (fig. IV-12b). *Poirier et al.* (1986) ont observé des intercroissances semblables au cours de la décomposition de Mg_2SiO_4 de structure spinelle en Mg-pv + mw réalisée en cellule à enclumes de diamant chauffée par laser. Le rapport de la largeur des cristaux de mw et de magnésite, $L_{\text{mw}}/L_{\text{magnésite}}$, dans les intercroissances est constant et vaut environ 2/5, ce qui correspond bien au nombre d'atomes dans chacune des phases et suggère à nouveau qu'aucune décarbonatation n'a eu lieu.

Les analyses chimiques, même si elles ne sont que semi-quantitatives, mettent en évidence que le fer rentre préférentiellement dans la mw. A cause des gradients de pression et de température dans de telles expériences, la valeur du coefficient de partage $K = (\text{Fe/Mg})_{\text{magnésite}}/(\text{Fe/Mg})_{\text{mw}}$ est comprise entre 0,05 et 0,5. La distribution des valeurs est centrée sur environ $K = 0,2$.

IV. Discussion et conclusion

Les différentes réaction carbonate-silicate OLDOL et ENDOL montrent qu'il y a un échange entre le cation du carbonate et celui du silicate, Ca rentrant préférentiellement dans le réseau du silicate, et Mg dans celui du carbonate. Ainsi, en présence de silicates, la magnésite est le carbonate stable. Le changement de volume lors de la réaction ($\text{dol} + \text{en} \longrightarrow \text{Ca-pv} + 2 \text{ mag}$) est de $-12,14 \text{ cm}^3/\text{mol}$ à pression et température ambiantes (tab. IV-4). Cette valeur est bien sûr négative mais il est plus révélateur de comparer les assemblages stables à haute pression c'est-à-dire la calcite et la Mg-pv d'un côté, et la magnésite et la Ca-pv de l'autre. La variation de volume de la réaction



est de $-5,79 \text{ cm}^3/\text{mol}$ à pression et température ambiantes, en considérant que la calcite a la structure calcite-I, parce qu'il semblerait que cette structure soit stabilisée dans ces expériences par la présence d'une faible quantité de magnésium dans la calcite (tab. IV-4). En considérant les polymorphes de haute pression de la calcite-I (i.e. l'aragonite, la calcite-II, la calcite-III), la variation de volume de cette réaction ne change pas significativement. Ceci suggère que dans les conditions du manteau inférieur, les carbonates magnésiens sont plus stables que les carbonates calciques en présence de silicates magnésiens en accord avec nos observations.

<i>Composés</i>	<i>Volume molaire ($\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$)</i>	<i>Références</i>
magnésite	28,018	Robie et al. (1979)
dolomite	64,34	Robie et al. (1979)
calcite	36,934	Robie et al. (1979)
enstatite	31,47	Robie et al. (1979)
Mg-pérovskite	24,51	Yagi et al. (1978)
Ca-pérovskite	27,635	Liu et Ringwood (1975)

Tableau IV-4 : Volumes molaires dans les conditions de pression et de température ambiantes.

L'origine des intercroissances $(\text{Mg,Fe})\text{O}-(\text{Mg,Fe})\text{CO}_3$ n'est pas bien comprise. Malgré tout, plusieurs hypothèses peuvent être avancées. Les textures observées peuvent être reliées à une transformation eutectoïde à l'état solide, ou à une cristallisation eutectique à partir d'un liquide $(\text{Mg,Fe})\text{O}-(\text{Mg,Fe})\text{CO}_3$. Quel que soit le cas, la texture finale indique qu'à haute pression et haute température, la magnésite et mw peuvent être mutuellement solubles. Cette texture eutectoïde peut aussi indiquer que MgO et MgCO_3 proviennent de la décomposition d'une phase Mg_2CO_4 dans laquelle l'atome de carbone est en coordinence 4. L'existence d'un carbone en coordinence 4 est discutée par Irving et Wyllie (1973) et Kraft et al. (1991).

La magnésite serait le carbonate stable en présence de silicates dans le manteau inférieur de la terre, sous forme de carbonate ou dissoute dans la magnésiowüstite vu les faibles quantités de carbone présentes dans le manteau.

D. Conclusion générale

Les expériences CALC450 et DOL400 nous montrent que la calcite et la magnésite sont stables par rapport à l'assemblage décarbonaté correspondant dans les conditions de pression et de température du manteau inférieur de la terre. La structure de la calcite dans de telles conditions n'est pas clairement établie, et des expériences complémentaires en spectroscopie Raman à simultanément haute pression et haute température sont nécessaires pour déterminer cette structure. La magnésite pourrait garder dans les conditions mantelliques sa structure de basse pression, comme semble le montrer la spectroscopie Raman à haute pression ou haute température (*Kraft et al.*, 1991 ; *Gillet et al.*, 1993). Par ailleurs, de récentes expériences par spectroscopie Raman à simultanément haute pression et haute température montrent qu'à 25 GPa et 1100 K, la magnésite reste stable et garde sa structure de basse pression et température ambiante.

De plus, en présence de silicate, le carbonate stable est la magnésite. On observe également, un échange de cations entre le carbonate et le silicate, Ca du carbonate rentrant dans le silicate, et Mg du silicate dans le carbonate.

Il est important de noter que dans toutes ces réactions, aucune trace de décarbonatation n'a été détectée, et compte tenu des courbes de décarbonatation calculées (*Redfern et al.*, 1993 ; *Martinez et al.*, 1993), les réactions de décarbonatation / recarbonatation instantanées sont peu vraisemblables.

De plus, les vitesses de trempe étant élevées (10^6 °C.s⁻¹), et aucune évidence texturale de fusion n'étant observée, il est peu probable que de la fusion se soit produite au sein de la cellule. Les échantillons observés sont donc le produit de réactions à l'état solide.

La magnésite peut ainsi être un minéral hôte du carbone dans le manteau inférieur de la terre. On peut envisager la possibilité du stockage du carbone primitif dans la magnésite lors de l'accrétion de la terre. Il est également possible que l'équilibre entre le diamant et la magnésite puisse jouer le rôle de tampon de la fugacité d'oxygène dans le manteau profond (*Blundy et al.*, 1991). Il faut aussi noter que, comme le suggèrent ces expériences, une solubilité de la magnésite dans la magnésiowüstite peut exister à hautes pressions et hautes températures, la magnésiowüstite pouvant être alors l'inattendu minéral hôte du carbone dans le manteau inférieur de la terre.

Ces données expérimentales ne sont qu'exploratoires parce que les conditions de pression et de température sont peu contraintes dans de telles expériences. Malgré tout, elles ouvrent des perspectives sur le stockage du carbone dans le manteau terrestre. Elles élargissent aussi les bases de données disponibles sur les réactions entre les carbonates et les silicates et posent de nouvelles bases pour l'étude expérimentale de la possible dissolution de groupements CO_3^{2-} dans des silicates et même dans des oxydes comme MgO .

Les résultats présentés dans ce chapitre ont fait l'objet de deux publications : *Biellmann et al.* (1993a) et *Biellmann et al.* (1993b).

Chapitre V

Spectroscopie Raman des carbonates à haute pression ou haute température

Chapitre V : Spectroscopie Raman des carbonates à haute pression ou haute température

La microscopie électronique en transmission est une méthode d'étude de produits trempés par le retour à pression et température ambiantes. Les échantillons étudiés ne sont donc pas forcément formés des phases effectivement stables dans les conditions du manteau terrestre (voir chapitre précédent). Une des méthodes d'étude in situ de phases de hautes pressions et/ou hautes températures est la spectroscopie vibrationnelle. Pour réaliser ces expériences, il suffit de coupler au microspectromètre Raman décrit dans le chapitre I, un four, pour les expériences à hautes températures, une cellule à enclumes de diamant pour celles à hautes pressions (cf. chapitre III pour la description de la platine chauffante et du four).

Toute modification de l'environnement des atomes est immédiatement détectable par cette méthode d'étude et l'évolution de la structure et ses modifications (transition de phase par exemple) en fonction de la pression ou de la température directement accessibles. Les spectres Raman sont en effet directement reliés à la nature des atomes constituant l'échantillon, mais aussi à leurs liaisons chimiques et par là à la symétrie de la maille.

Les assemblages silicate-carbonate n'ont pas été étudiés par spectrométrie Raman à cause de la faible taille des différents domaines (en général de l'ordre du micron). Seules la calcite, l'aragonite, la dolomite et la magnésite ont été étudiées par spectrométrie Raman à haute pression et haute température. Tous les échantillons sont des monocristaux de carbonate. Il s'agit du spath d'Islande, de la dolomite d'Eugui, de cristaux d'aragonite et de magnésite qui ont été décrits au chapitre II.

A. Spectroscopie des carbonates à haute pression et haute température

I. Résumé de l'article

Les spectres Raman de l'aragonite, de la magnésite et de la dolomite ont été enregistrés, à température ambiante, jusqu'à 30 GPa, 25 GPa et 23 GPa respectivement. Aucune transition de phase n'a été observée lors de la compression, sauf pour la calcite. L'effet de la température sur les spectres Raman à pression ambiante de la calcite, de l'aragonite, de la magnésite et de la dolomite a été enregistré jusqu'à 800-1000 K. Les variations relatives de la position des raies Raman mesurées en fonction de la pression et de la température sont plus grandes pour les modes de réseau que pour les modes internes de groupements CO_3^{2-} . Ces données ont été utilisées pour calculer les paramètres anharmoniques des modes Raman observés ; ils sont négatifs et leurs valeurs absolues sont beaucoup plus faibles pour les modes internes des groupements CO_3^{2-} (proches de 0) que pour les modes de réseau ($4\text{--}17 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$). Les variations en température des modes de réseau de la calcite sont beaucoup plus importantes que celles de la dolomite et de la magnésite, et une augmentation non linéaire de la largeur de bande est observée au dessus de 400°C pour la calcite. Ceci est en accord avec l'augmentation de la composante relaxationnelle de la libration des groupements CO_3^{2-} autour des axes d'ordre 3, contrôlant la transition rotationnelle ordre-désordre à plus haute température. Ce comportement n'a pas été observé pour les autres carbonates de structure calcite. Nous examinons les variations systématiques des fréquences des modes de réseau et de la largeur de bande en fonction de la composition, afin d'essayer de comprendre leurs comportements anharmoniques différents. Finalement, nous avons utilisé un modèle de Debye-Waller simple pour calculer les déplacements atomiques dans la calcite, dans la magnésite et dans la dolomite avec l'augmentation de température à partir des données vibrationnelles, afin de permettre une comparaison directe avec les données des positions atomiques issues des affinements de structure à haute température.

II. Raman spectroscopic studies of carbonates (article).

Cet article est reproduit avec l'aimable autorisation de

Springer-Verlag GmbH & Co. KG (Berlin-Heidelberg).

Raman Spectroscopic Studies of Carbonates

Part I: High-Pressure and High-Temperature Behaviour of Calcite, Magnesite, Dolomite and Aragonite

Philippe Gillet*, Claudine Biellmann, Bruno Reynard, and Paul McMillan**

Laboratoire de Minéralogie Physique, Rennes Géosciences (UPR CNRS 4661), Université de Rennes I, Institut de Géologie, F-35042 Rennes Cedex, France

Received July 14, 1992/Revised, accepted January 9, 1993

Abstract. The room-temperature Raman spectra of aragonite, magnesite and dolomite have been recorded up to 30 GPa and 25 GPa, respectively and no phase changes were observed during compression, unlike calcite. The effect of temperature on the room-pressure Raman spectra of calcite, aragonite, magnesite and dolomite is reported up to 800–1100 K. The measured relative pressure and temperature-shifts of the Raman lines are greater for the lattice modes than for the internal modes of the CO_3 groups. These shifts are used to calculate the mode anharmonic parameters of the observed Raman modes; they are negative and their absolute values are smaller (close to 0) for the internal CO_3 modes than for the lattice modes ($4\text{--}17 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$). The temperature shifts of the lattice modes in calcite are considerably larger than those for dolomite and magnesite, and a marked non-linear increase in linewidth is observed above 400° C for calcite. This is consistent with an increasing relaxational component to the libration of the CO_3 groups about their threefold axes, premonitory to the rotational order-disorder transition at higher temperature. This behaviour is not observed for the other calcite structured minerals in this study. We examine systematic variations in the lattice mode frequencies and linewidths with composition, to begin to understand these differences in their anharmonic behaviour. Finally, we have used a simple Debye-Waller model to calculate atomic displacements in calcite, magnesite and dolomite with increasing temperature from the vibrational frequency data, to provide a direct comparison with atomic positional data from high-temperature structure refinements.

Introduction

The stability of carbonates at very high pressures (P) and temperatures (T) (i.e., under conditions characteristic of the Earth's mantle) is poorly known. Most of the existing experimental studies have been devoted to their stability and reactivity under crustal metamorphic or shallow mantle conditions, rarely in excess of 3 GPa and 1300 K (e.g. Irving and Wyllie 1975). However, some recent experimental investigations (Katsura and Ito 1990) have pointed out that under (P, T) conditions relevant to the Earth's upper and lower mantle, carbonates may be stable phases and may also react with silicates, providing possible host mineral structures for the carbon in the deep mantle. It is therefore of importance to document the behaviour of carbonates at very high pressures and temperatures in order to address several major problems like the generation of carbonated magmas, or the amount of primitive nebular carbon incorporated during Earth's accretion and still trapped in the mantle.

We have recently undertaken an experimental study on the behaviour of carbonates at the pressure and temperature conditions of the Earth's mantle. One part of this work is devoted to the stability of carbonates and their reactivity with silicates (Biellmann et al. 1992). The other part, developed in this paper, concerns the structural response of different carbonates to pressure and temperature as determined by Raman spectroscopy. These spectroscopic measurements permit detection of phase changes, and also provide information on the pressure and temperature-induced structural modifications. Furthermore the spectroscopic data may also be used to predict the thermodynamic properties of minerals under the extreme (P, T) conditions of the mantle (e.g. Gillet et al. 1991).

Carbonates have been extensively studied by Raman spectroscopy at ambient conditions (e.g. Couture 1947; Krishnamurti 1956, 1957; Porto et al. 1966; Griffith 1969; Rutt and Nicola 1974; White 1974; Frech et al. 1980; Bischoff et al. 1985). Several in-situ spectroscopic studies have also been carried out at high P and T . Fong

* Present address: Laboratoire des Sciences de la Terre (CNRS URA 726), Ecole Normale Supérieure de Lyon, 46 allée d'Italie, F-69354 Lyon 07, France

** Permanent address: Department of Chemistry, Arizona State University, Tempe, AZ 85287, USA

and Nicol (1971), Gillet et al. (1988) and Liu and Mernagh (1990) have reported the room temperature changes in Raman spectra occurring at the calcite I-calcite II (1.4 GPa) and calcite II-calcite III (1.9 GPa) transitions (Bridgman 1939; Merrill and Bassett 1975; Vo-Than and Lacam 1984). Salje and Viswanathan (1976) have studied the effect of pressure up to 0.3 GPa on the Raman spectra of calcite and aragonite and also the effect of temperature on the same minerals up to 800–1000 K. More recently, Kraft et al. (1991) have obtained Raman as well as IR data at room temperature up to 28 GPa on aragonite, dolomite and at 550 K and 10.4 GPa on dolomite. In this latter study, no phase changes were observed in aragonite and dolomite during pressurization in contrast with the phase changes observed in calcite at 1.4 and 1.8 GPa (Fong and Nicol 1971; Gillet et al. 1988; Liu and Mernagh 1990).

In this paper we report the effect of pressure (at room temperature) up to 25–30 GPa and the effect of temperature up to 800–1100 K (at room pressure) on the Raman spectra of calcite, magnesite, dolomite and aragonite. The present data are useful for intercomparison purposes with previous work. They are also more comprehensive than the previous results because all the Raman active modes of calcite, magnesite and dolomite have been tracked at high pressures and high temperatures. This permits assessment of mode anharmonic parameters for calculation of thermodynamic properties for these carbonate minerals, and also to gain a better understanding of the rotational order-disorder transition in calcite at high temperature (Megaw 1970; Redfern et al. 1989; Dove and Powell 1989). In this work, we have also examined structural systematics to achieve insights into the variation of mode frequencies and anharmonicities with composition in calcite and dolomite minerals. Finally, we use a Debye-Waller model to calculate atomic displacements as a function of temperature from the vibrational spectroscopic data, for comparison with X-ray data.

Samples and Experimental Methods

Natural end-member single crystals of calcite, magnesite, dolomite and aragonite from private collections were used for this study. They were all characterized by X-ray diffraction, transmission electron microscopy (TEM) and Raman spectroscopy. Comparison with previous published results indicates that the minerals are indistinguishable from end-members. Some twins and isolated dislocations were observed in all four phases in the TEM study.

High-pressure (HP) and high-temperature (HT) Raman spectra were obtained by using either a heating stage or a diamond anvil cell (DAC) and a multichannel Raman microprobe (XY from DI-LOR) equipped with a confocal stage which enhances the signal to noise ratio by eliminating most of the parasite light due for instance to sample and diamond fluorescence or black-body thermal emission in high-temperature measurements. The light was collected in a 180° backscattering geometry through Leitz UTK 40 (with the DAC, focal distance 14 mm, numerical aperture 0.32) or Olympus ULWD 50 (with the heating stage, focal distance 8 mm and numerical aperture 0.63) objectives. At the sample the focused laser spot was less than 5 µm in diameter. The Raman light is focused into a spectrograph equipped with a 1200 gr/mm grating and analyzed by a CCD detector (EGG). Typical slit widths were

between 70 and 100 µm. The spectral resolution was around 10 µm, giving a bandpass of approximately 2.5 cm⁻¹. The Raman spectra were obtained from accumulations lasting from 25 to 300 s for the HT and HP runs, respectively. Peak positions were estimated to within ±1 cm⁻¹. The 514 or 488 nm lines of an argon ion laser were used at an output power ranging from 500 to 1500 mW. Only 5 to 10% of this power reaches the sample, due to absorption in the objectives, diamonds or heating-stage windows.

For the high-pressure experiments, 10 to 50 µm sized mineral chips, ruby grains for pressure calibration and KBr as pressure medium were introduced in a 200-µm hole of a stainless-steel gasket. Several 1–5 µm sized ruby chips were embedded in the KBr to check for pressure gradients. Pressure differences throughout the sample were less than 0.2–0.3 GPa below 10 GPa and never exceeded 1–2 GPa above 20 GPa. Raman spectra for a given pressure were collected on grains closest to the ruby chip used for pressure determination. KBr was used as a pressure medium in these experiments, because it is “softer” (gave rise to smaller pressure gradients in the cell) than the 1:4 ethanol-methanol mix which becomes solid and hard at around 10 GPa.

For the high-temperature spectra, unoriented (50 µm sized) grains were inserted in a Leitz 1350 heating stage. Temperatures were measured with a precision of 5–10 K with a Pt-PtRh 10% thermocouple and calibrated from the melting points of various pure compounds.

Spectra Under Ambient Conditions

The Raman spectra of the carbonates studied are well-known at ambient conditions. The optical vibrations can be separated into internal vibrations of the CO₃ group (lying between 700 and 1500 cm⁻¹) and external or lattice vibrations involving translation and librations of the CO₃ groups relative to the Ca or Mg atoms (100–500 cm⁻¹) (Couture 1947; White 1974). The vibrations of the “free” CO₃ group (ν_1 : symmetric stretch; ν_3 asymmetric stretch; ν_2 : out-of-plane bend; ν_4 in-plane bend) have been observed and assigned in the IR and Raman spectra of the carbonates of both rhombohedral and orthorhombic symmetry (White 1974). The site symmetry of the CO₃ group is determined by the cation environment and modifies the selection rules (i.e. the number of bands observed), and the frequencies to a small extent, when compared with the free group.

Calcite and Magnesite

Calcite and magnesite belong to the space group $R\bar{3}c$ and the symmetry analysis shows that there are 30 vibrations, which can be classified as:

- 1 A_{1g} + 4 E_g (Raman active)
- 4 A_{2u} + 5 E_u (Infrared-active)
- 1 A_{2u} + 1 E_u (acoustic)
- 3 A_{2g} + 2 A_{1u} (inactive modes)

The five expected Raman bands of both minerals are easily observed in our spectra with wavenumbers to within 1 cm⁻¹ of those reported in earlier studies (Figs. 1 and 3). Three Raman bands are assigned to internal vibrations of the CO₃ groups: ν_1 (1084, 1094 cm⁻¹); ν_3 (1434, 1444 cm⁻¹) and ν_4 (711, 738 cm⁻¹). The first over-

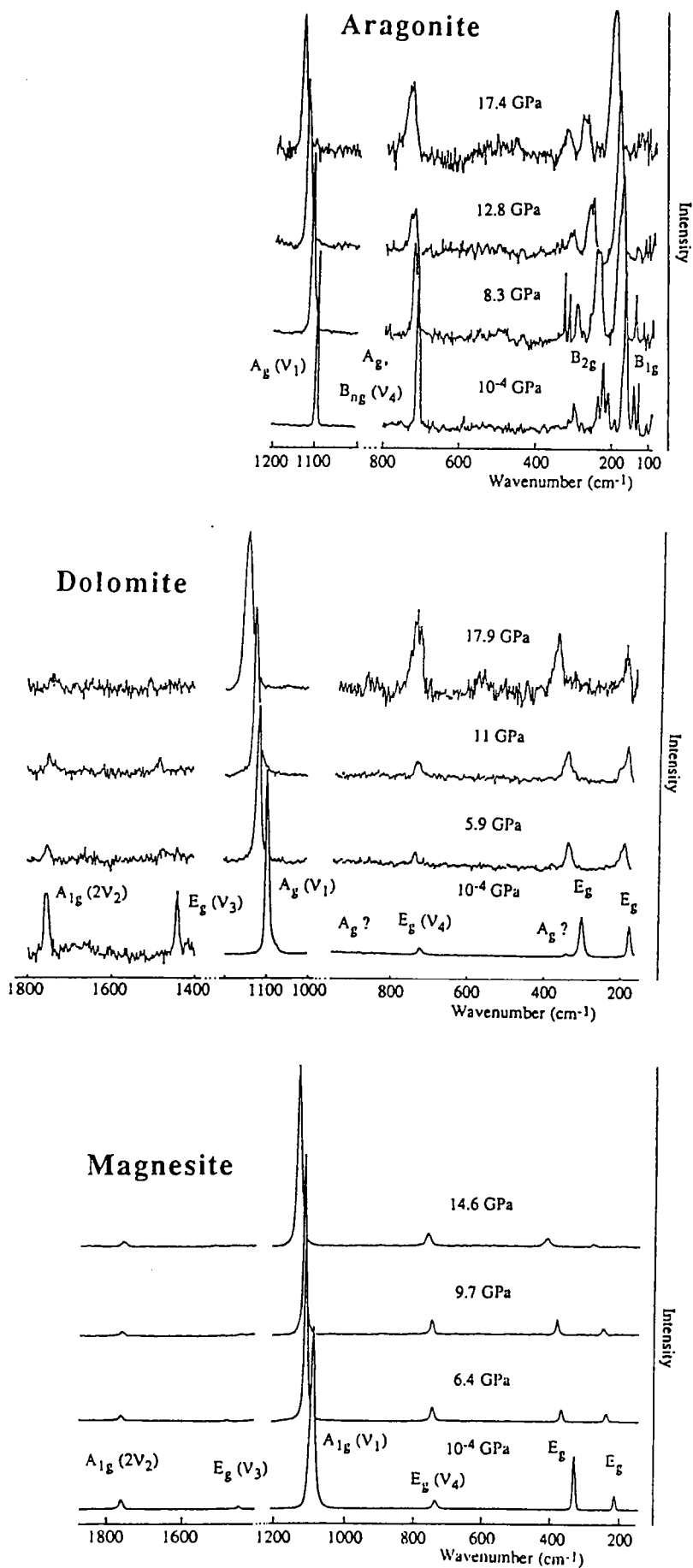


Fig. 1. Typical high-pressure Raman (at room temperature) spectra for magnesite, dolomite and aragonite. The band assignments of the room pressure and temperature spectra are discussed in the text

tone of an IR-active internal node (ν_2) is also observed, at 1748 cm^{-1} and 1762 cm^{-1} for the two structures, respectively.

Dolomite

Dolomite belongs to the $R\bar{3}$ space group and the symmetry analysis shows that there are 30 vibrations, which can be classified as:

$4A_g + 4E_g$ (Raman active)

$5E_u + 5A_u$ (IR active)

$1E_u + 1A_u$ (acoustic)

The slight symmetry differences with calcite induce only minor differences in the Raman spectra. As discussed previously by several authors, removal of the two fold axes and the glide plane on passing from the $R\bar{3}c$ (calcite) to the $R\bar{3}$ (dolomite) structure is interesting, in that the three silent modes of A_{2g} symmetry in calcite become Raman active (A_g symmetry) for dolomite (Couture 1947; White 1974; Nicola et al. 1976). The structural perturbations between calcite and dolomite are small, with the result that the additional A_g modes are weak, and should lie close in frequency to their silent counterparts in calcite and magnesite (Nicola et al. 1976). Nicola et al. (1976) have assigned these "additional" A_g modes at 1125 , 343 , and 273 cm^{-1} , in a single crystal study of dolomite. We observe the A_g peak at 335 cm^{-1} , assigned to a motion of the CO_3 groups parallel to the c axis, consistent with Nicola et al. (1976), and with Couture (1947) and White (1974). We find no evidence for the 1125 cm^{-1} nor the 273 cm^{-1} peaks reported by Nicola et al. (1976), but instead observe a weak peak at 880 cm^{-1} (Figs. 1 and 3). From IR studies, a ν_2 internal mode of A_g symmetry should lie in this frequency range (Couture 1947; White 1974), and we propose that the 880 cm^{-1} peak is the second dolomite A_g mode corresponding to a silent A_{2g} of calcite. The lowest frequency A_{2g} mode of calcite was measured at 172 cm^{-1} by inelastic neutron scattering, and calculated at 210 cm^{-1} for calcite and 287 cm^{-1} for magnesite (Cowley and Pant 1973; Plihal 1973; Plihal and Schaak 1970). We have not observed the analogue of this mode in dolomite. In conclusion, 7 of the 8 expected fundamental Raman modes have been observed, among which the four expected bands corresponding to internal modes are present in our spectra. The overtone of the ν_2 mode appears at 1750 cm^{-1} .

Aragonite

Aragonite belongs to space group $Pnma$ and factor group analysis predicts 60 modes which can be classified as follow:

$9A_{1g} + 6B_{1g} + 6B_{2g} + 9B_{3g}$ (Raman active)

$8B_{1u} + 8B_{2u} + 5B_{3u}$ (IR active)

$6A_{1u}$ (inactive)

$1B_{1u} + 1B_{2u} + 1B_{3u}$ (acoustic)

30 Raman nodes are expected. All the corresponding bands have been observed by Frech et al. (1980). We have recorded several Raman spectra with different crystal orientations. Strong fluorescence of the sample and polarization effects have precluded the observation of all the modes. However at least 20 modes have been identified in our ambient spectra. Only 6 or seven modes have been unambiguously tracked under pressure and temperature (Figs. 1 and 3). 9 internal modes of the CO_3 group should be observed in the Raman spectra (Frech and Wang 1980) (Fig. 1): $4\nu_4$ ($700\text{--}720\text{ cm}^{-1}$), $2\nu_2$ ($850\text{--}910\text{ cm}^{-1}$), $2\nu_3$ ($1460\text{--}1575\text{ cm}^{-1}$) and $1\nu_1$ (1085 cm^{-1}).

Assignment of Lattice Modes in Calcite, Dolomite and Magnesite

The assignment of the two low frequency Raman lattice modes of rhombohedral carbonates to translational or librational motions is still not clearly established (Bischoff et al. 1985). Based on an analysis of the IR and Raman spectra of calcite, Cabannes (1942) assigned the lower frequency component to libration, and the higher frequency mode to the hindered translation. This assignment has been accepted in more recent studies (Couture 1947; White 1974), although as noted by Krishnamurti (1957), both modes have probably mixed character. Rousseau et al. (1968) carried out a $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ isotopic study on isostructural NaNO_3 . These authors observed an isotopic shift of the lower frequency mode and none for the higher frequency mode, and concluded that the lower frequency peak should be assigned to the translational mode, and that there was little vibrational coupling between this and the libration. Bischoff et al. (1985) adopted this assignment for the purposes of description, although they recognised that significant mixing might occur for carbonates (as had been noted by Rousseau et al. 1968). In fact, the observed isotopic shifts for NaNO_3 do not necessarily lead to an unambiguous identification of the translation and libration modes, because of the Teller-Redlich rules for isotope shifts in system with coupled vibrational modes of the same symmetry species (Herzberg 1945).

In this context, it is extremely interesting to note the analogy between carbonates and the corresponding metal oxides with the NaCl (B1) structure. The calcite structure can be described as a distorted version of B1, with the CO_3^{2-} groups replacing the O^{2-} ions within the structure (Reeder 1983).

This permits an analogy to be made between the triply degenerate optic mode of the B1 structure, and the $A_{2u} + E_u$ (or $A_{2g} + E_g$) modes of the calcite minerals, derived from relative vibrations of the metal against the carbonate ion sublattices. It is interesting to note that, for the Raman active E_g vibrations, the metal cations do not participate in the translational mode, which becomes a displacement of the CO_3 groups against a stationary ca-

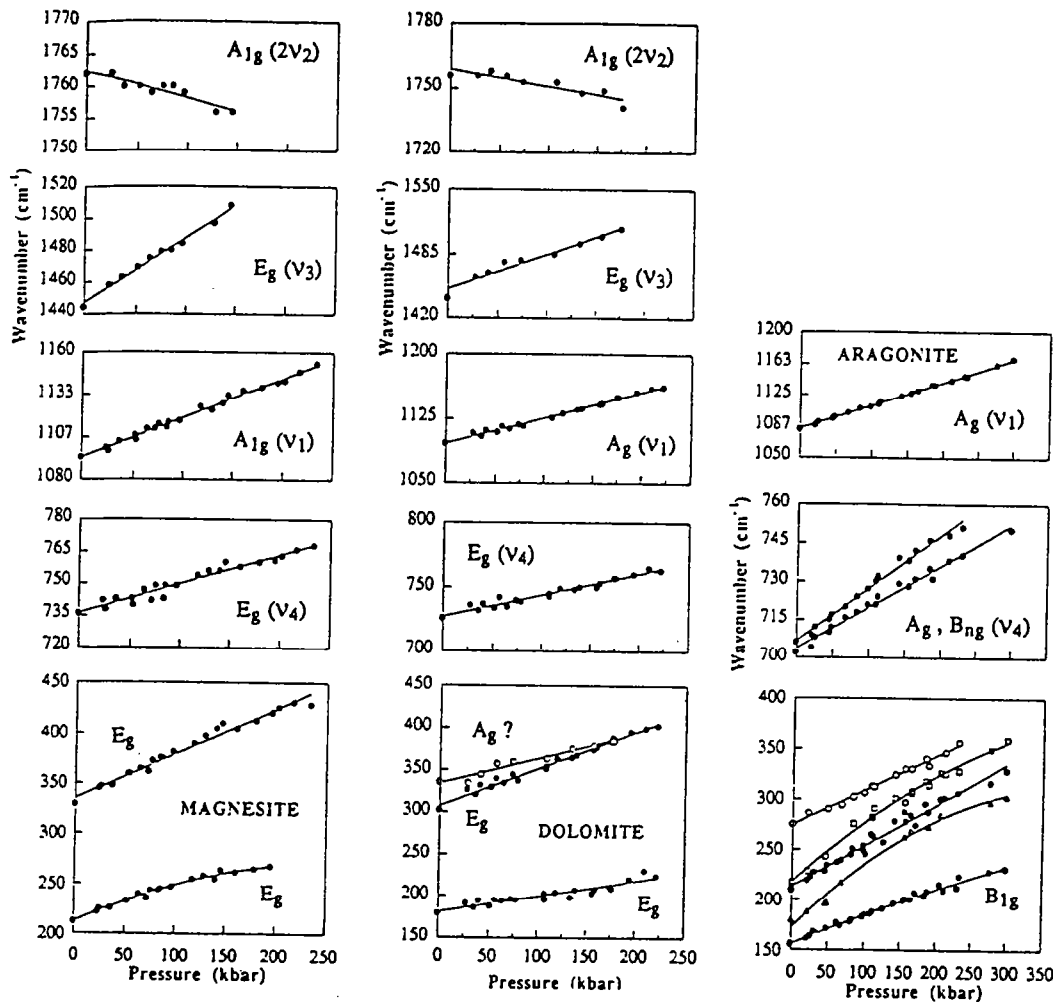


Fig. 2. Pressure dependence of the vibrational frequencies. The experimental uncertainty in measured peak positions lies within the size of the symbol. Magnesite (left), dolomite (middle) and aragonite (right)

tion sublattice. The optic mode frequencies (ν_{TO}) for CaO and MgO occur at $286\text{--}295\text{ cm}^{-1}$ and $401\text{--}403\text{ cm}^{-1}$, respectively (Ross 1972; Farmer 1974). One $E_u\text{--}A_{2u}$ pair in calcite occurs at 297 and 303 cm^{-1} , and there are E_g and A_{2g} modes at 283 and 309 cm^{-1} (Cowley and Pant 1973; White 1974). In magnesite, there are E_u and A_{2u} modes at 356 and 362 cm^{-1} , and a Raman active E_g mode at 329 cm^{-1} . The analogy between these low frequency lattice modes and the optic mode for the B1 oxide is excellent in the case of calcite and, although less so for magnesite, is at least suggestive. We propose that this observation lends strong support for the assignment of the higher frequency lattice mode observed in the Raman spectrum of calcite, the E_g vibration at 283 cm^{-1} , along with the corresponding E_u , A_{2u} and A_{2g} modes, to the hindered translation. This is consistent with the earlier mode assignments for calcite (Cabannes 1942; Couture 1947; White 1974), and also with our analysis of the Debye-Waller factor, discussed below. Although the assignment is less clear for magnesite, the fact that the Raman-active lattice mode at 329 cm^{-1} lies much closer to the optic mode frequency in MgO than does the lower frequency lattice vibration (213 cm^{-1}) indicates that it is better assigned to the

translational mode than to the libration. We regard this as a useful working assignment in this study: however, we recognise that all of the low frequency lattice modes of the same symmetry species are likely to be coupled to some extent. In addition, further coupling between modes of different symmetry species may occur through anharmonic effects, discussed in detail in a later section.

High-Pressure Raman Data

Spectra were recorded at room temperature and at pressures up to 30 GPa for aragonite, 25 GPa for magnesite, 23 GPa for dolomite. For calcite, the data of Liu and Mernagh (1990) have been used for intercomparison purposes. Typical Raman spectra at pressures are reported in Fig. 1. The pressure-induced shifts are reported in Fig. 2 and Table 1. Kraft et al. (1991) have published the IR (up to 40 GPa) and Raman (up to 22 GPa) spectra of aragonite and the Raman (up to 23 GPa) spectra of dolomite. Collerson et al. (1991) have reported Raman data on magnesite up to 20 GPa . Recent measurements on calcite from our laboratory are also included in Table 1. They are in agreement with those of Liu and Mer-

Table 1. Pressure shifts of the Raman modes of calcite, magnesite, aragonite and dolomite

Aragonite		Calcite		Dolomite		Magnesite	
ν_i cm^{-1}	$\partial \nu_i / \partial P$ $\text{cm}^{-1}/\text{kbar}$	ν_i cm^{-1}	$\partial \nu_i / \partial P$ $\text{cm}^{-1}/\text{kbar}$	ν_i cm^{-1}	$\partial \nu_i / \partial P$ $\text{cm}^{-1}/\text{kbar}$	ν_i cm^{-1}	$\partial \nu_i / \partial P$ $\text{cm}^{-1}/\text{kbar}$
155	$0.30(3) - 0.5(2) 10^{-4} P$ <i>0.27(2)</i>	156	$0.25(3)$ <i>0.23(3)</i>	178	$0.18(2)$ <i>0.14(2)</i>	213	$0.46(4) - 4.4(3) 10^{-4} P$ <i>0.44</i>
180	$0.72(3) - 4.7(4) 10^{-4} P$ <i>0.34(6)</i>						
209	$0.40(4)$ <i>0.33(5)</i>	281	$0.53(4)$ <i>0.60(5)</i>	300	$0.44(3)$ <i>0.44(3)</i>	329	$0.45(3)$
217	$0.66(4) - 3.3(3) 10^{-4} P$			335	$0.29(2)$		
275	$0.34(3)$						
702	$0.16(3)$ <i>0.18(1)</i>	711	$0.22(2)$ <i>0.17(3)</i>	724	$0.16(3)$ <i>0.11(2)</i>	738	$0.14(2)$ <i>0.16</i>
710	$0.20(3)$			880	?		
1084	$0.27(3)$ <i>0.20(1)</i>	1085	$0.59(4)$ <i>0.30(3)</i>	1097	$0.29(3)$ <i>0.35(3)</i>	1094	$0.25(3)$
1463	?	1434	$0.90(5)$ <i>0.75(5)</i>	1439	$0.35(3)$	1444	$0.40(4)$
1575	?	1748	$-0.10(4)$	1750	$-0.079(5)$	1762	$-0.042(4)$

The data for calcite are from Liu and Mernagh (1990). The numbers in italics represent the shifts measured by Kraft et al. (1991) for dolomite and aragonite and Collerson et al. (1991) for magnesite.

For calcite the data are from Liu and Mernagh (1990) and those in italics represent the shifts measured in our laboratory

nagh (1990). These studies reached the same conclusions, namely that aragonite, magnesite and dolomite have no pressure-induced phase transitions at room temperature in the pressure range explored, in contrast with calcite (Fong and Nicol 1971; Gillet et al. 1988; Liu and Mernagh (1990). The pressure shifts found in the present study are in general agreement with those measured in previous works (Table 1). However, we report for the first time the pressure shifts of the less intense ν_3 and $2\nu_2$ Raman modes of magnesite and dolomite, the shift of an additional lattice mode of dolomite at 335 cm^{-1} , the shift of the $2\nu_2$ Raman mode of calcite and finally the shifts of two ν_4 modes at around 700 cm^{-1} in aragonite. It must also be noticed that our data show a measurable decrease of the $(\partial \nu_i / \partial P)_T$ values with pressure for 3 Raman-active lattice modes of aragonite and one lattice mode of magnesite. This was not observed by Kraft et al. (1991).

All the modes increase in frequency with pressure, with the exception of the overtones of the ν_2 internal modes of CO_3 in magnesite, calcite and dolomite (at around 1750 cm^{-1}). This negative shift in pressure of the out-of-plane bending mode of the CO_3 group has already been observed in aragonite (Kraft et al. 1991) and thus seems to be general in carbonates. This is consistent with the negative anharmonicity for the ν_2 mode ($\Delta(\nu_{0-2} - 2\nu_{0-1}) = -4$ and -10 cm^{-1} for calcite and magnesite, respectively). Some reasons for this have been discussed by Kraft et al. (1991). The relative changes in frequency $(\partial \ln \nu_i / \partial P)_T$ (Fig. 3) of the internal modes of the CO_3 groups are lower than those of the lattice modes.

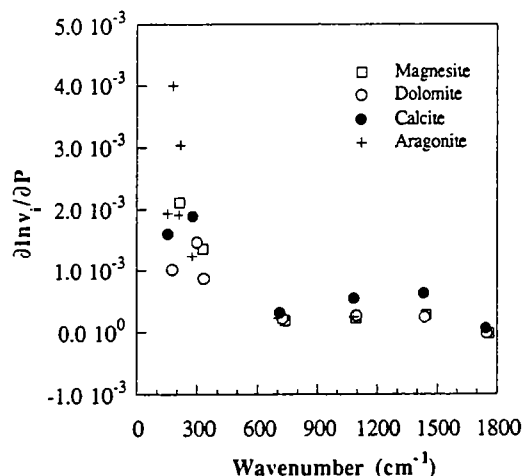


Fig. 3. Relative changes in internal and lattice vibrational frequencies with pressure $(\partial \ln \nu_i / \partial P)_T$ for calcite, dolomite, aragonite and magnesite

Ross and Reeder (1992) have shown that the crystal bulk moduli of ankerite and dolomite are very close to those of the CaO_6 , MgO_6 , and FeO_6 octahedra, CaO_6 being slightly more compressible. The CO_3 group appears to be insensitive to pressure increase at least up to 4–5 PGa. Hence, the difference in the $(\partial \ln \nu_i / \partial P)_T$ values between internal and lattice modes, at least for calcite, dolomite and magnesite, can be related in a first approximation to the greater incompressibility of the CO_3 groups when compared with the calcium or magnesium polyhedra (Ross and Reeder 1992). For aragonite

a similar trend between lattice and internal modes is also observed and may be related to a similar differential compression between the CO_3 group and the CaO_6 octahedron.

We have shown in previous work that there is a general relation between $(\partial \ln \nu_i / \partial P)_T$ values for lattice modes and the bulk modulus, with a small pressure shift for phases having the largest bulk modulus (Gillet et al. 1992). However, this correlation does not appear to hold from mode to mode for the carbonates studied here. The bulk moduli for calcite, dolomite and magnesite are, respectively, 73, 94 and 112 GPa (Martens et al. 1982; Ross and Reeder 1992). However, the pressure shift for the lowest frequency lattice mode is largest for magnesite, and smaller for both calcite and dolomite, whereas the pressure shift for the higher frequency lattice mode is very similar for all three phases (Table 1). This is discussed in detail below. The frequency changes of the internal modes of the CO_3 group are quite similar in magnesite, dolomite and aragonite, and differ significantly from those of calcite (Liu and Mernagh 1990). There are two possible explanations to account for this observation. First of all, if the internal mode frequency shifts are related to the C—O bond compressibility, then the C—O bond must be two times more compressible in calcite than in the other two phases. However, it seems more likely that the differing behaviour of the internal modes between calcite and the other carbonate phases is related to changes in the local cation environment symmetry, and to dynamical effects like the 11° rotation of the CO_3 groups accompanying the calcite I-calcite II transition (Merrill and Bassett 1975). Finally, our own measurements on calcite agree with those of Liu and Mernagh (1990) for all but one mode (1085 cm^{-1}) for which we report a shift very similar to that observed in the other studied carbonates. It is thus possible that the behaviour of the CO_3 groups is similar in all the studied carbonates. Kraft et al. (1991) have also interpreted their high-pressure Raman data in terms of possible structural changes upon compression, in particular the negative pressure shift of the ν_2 modes.

For aragonite the $(\partial \ln \nu_i / \partial P)_T$ of the internal modes are similar to that of the $R\bar{3}c$ carbonates and may there-

fore account for a similar behaviour of the CO_3 during compression.

High-Temperature Raman Data

Spectra were recorded up to the temperatures at which decarbonation of the samples under air partial pressure of CO_2 took place: $\approx 800^\circ \text{C}$ for calcite, $\approx 700^\circ \text{C}$ for dolomite and $\approx 600^\circ \text{C}$ for magnesite. Decarbonation is detected in the spectra by a sudden disappearance of the strongest Raman bands. For aragonite spectra were recorded up to 450°C , a temperature at which the transformation into calcite becomes very rapid (Gillet et al. 1987). In order to check the data and their reproducibility, care was taken to make at least two runs and to record in each case spectra during heating and, if no decarbonation had occurred, during cooling. For calcite, dolomite and magnesite all the Raman active modes observed at ambient conditions have been followed at temperature. For aragonite, only the strongest bands have been studied.

Typical high-temperature spectra are shown in Fig. 4. All the Raman modes show a wavenumber decrease with increasing temperature, with the exception of the ν_4 in-plane bend of the CO_3 groups which remain unchanged (or are only slightly affected by temperature), within experimental uncertainty. Several modes exhibit non-linear shifts (Fig. 5). The temperature $(\partial \nu_i / \partial T)_P$ shifts of the modes of the four minerals are reported in Table 2. For calcite and aragonite the present data are in good agreement with those of the earlier study of Salje and Viswanathan (1976).

The following general remarks can be made. From Table 2 and Fig. 6, it is seen that the individual relative temperature-induced frequency shifts $(\partial \ln \nu_i / \partial T)_P$ of the Raman modes are an order of magnitude lower for the internal modes (ν_1, ν_3, ν_2 and ν_4) of the CO_3 group than for the lattice modes. Moreover the lattice modes of calcite are more sensitive to increasing temperature than are those of dolomite and magnesite, in contrast with the internal modes, which generally behave in a similar manner with temperature in all three minerals.

Table 2. Temperature shifts of the Raman modes of calcite, magnesite, aragonite and dolomite

Aragonite		Calcite		Dolomite		Magnesite	
ν_i cm^{-1}	$\partial \nu_i / \partial T$ $\text{cm}^{-1}/^\circ\text{C}$	ν_i cm^{-1}	$\partial \nu_i / \partial T$ $\text{cm}^{-1}/^\circ\text{C}$	ν_i cm^{-1}	$\partial \nu_i / \partial T$ $\text{cm}^{-1}/^\circ\text{C}$	ν_i cm^{-1}	$\partial \nu_i / \partial T$ $\text{cm}^{-1}/^\circ\text{C}$
155	−0.027(3)	156	−0.028(3)	178	−0.019(2) − 3.5(3) $10^{-6} T$	213	−0.009(2) − 2.6(2) $10^{-5} T$
180	−0.024(3)						
209	−0.041(4)	281	−0.040(3)	300	−0.032(3) − 1.96(5) $10^{-5} T$	329	−0.019(3) − 2.5 $10^{-5} T$
254	−0.020(3)			335	−0.019(2) − 7.8(5) $10^{-5} T$		
702	0	711	−0.004(1)	724	−0.0021(5) − 1.7(3) $10^{-5} T$	738	0
710	−0.015(3)			880	0		
1084	−0.015(2)	1085	−0.0040(2) − 1.40(5) $10^{-5} T$	1097	−0.0064(4) − 1.6(3) $10^{-5} T$	1094	−0.0035(3) − 3.1(2) $10^{-5} T$
1463	−0.022(3)	1434	−0.025(3) + 2.9(3) $10^{-5} T$	1439	−0.035(3) + 4.1(2) $10^{-5} T$	1444	−0.030(3) + 5.5(2) $10^{-5} T$
1575	−0.031(3)	1748	−0.0053(5) − 2.3(2) $10^{-5} T$	1750	−0.0013(2) − 1.60(4) $10^{-5} T$	1762	−0.026(3)

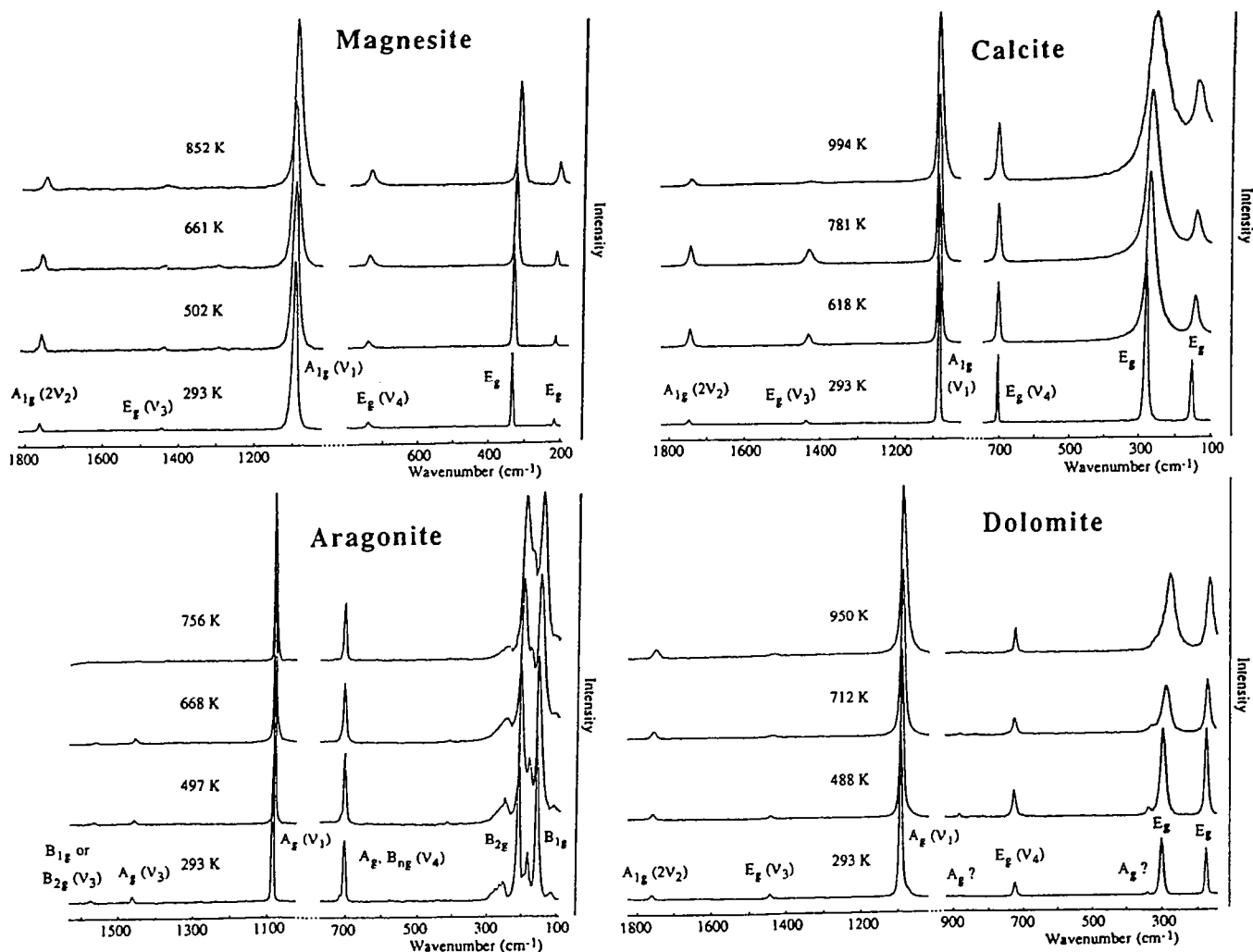


Fig. 4. Typical high-temperature Raman (at room pressure) spectra for calcite, dolomite, magnesite and aragonite. The band assignments of the room pressure and temperature spectra are discussed in the text.

As noted earlier, it is often assumed that the changes in vibrational frequency can be simply related to changes in bond length or polyhedral volume (e.g. Gillet et al. 1992). The high-temperature X-ray data of Markgraf and Reeder (1985) and Reeder and Markgraf (1986) give very similar coefficients of thermal expansion for the Ca—O and Mg—O bonds and CaO_6 and MgO_6 volume polyhedra. However the temperature shifts (both absolute and relative) of the lattice modes are significantly higher in calcite than in magnesite and dolomite. The X-ray data indicate that the distortion of the octahedra increases at a markedly higher rate in calcite than in the two other carbonates. The increasing distortion in calcite is due to a shortening of the O—O distance in the basal plane of the CaO_6 octahedra. The presence of Mg seems to hinder this distortion increase in both magnesite and dolomite. It is therefore likely that the large variations with temperature of the amplitudes and frequencies of the CO_3 librations and translations, and the increase of the CaO_6 polyhedral distortion in calcite, are closely related. In dolomite and magnesite the changes in frequency with temperature are quite similar and, can be related to a similar volume change of the CaO_6 and

MgO_6 octahedra, without significant increase in polyhedral distortion. Thus, the excess shift in calcite can be related to the strong increase in octahedral distortion, associated with a strong anharmonic increase of vibrational amplitudes for CO_3 librational degrees of freedom, eventually driving the rotational order-disorder transition from $R\bar{3}c$ to $R\bar{3}m$ at higher temperatures (Megaw 1970; Markgraf and Reeder 1985; Reeder and Markgraf 1986; Redfern et al. 1989; Dove and Powell 1989).

From the high temperature X-ray structure refinements of Markgraf and Reeder (1985) and Reeder and Markgraf (1986), only a very small increase of the C—O bond length with temperature is observed: less than 0.4% between 300 and 800 K in magnesite and 300 and 900 K in dolomite, and about 1.5% in calcite between 300 and 1000 K. The frequency change with temperature of the symmetric stretching motion (ν_1) is of the same order for the three rhombohedral carbonates (0.4%), so that the greater apparent coefficient of thermal expansion of the C—O bond length in calcite is not simply reflected in the C—O stretching vibrational frequency changes with temperature. The ν_4 modes are only slightly affected by temperature, and significant frequency shifts

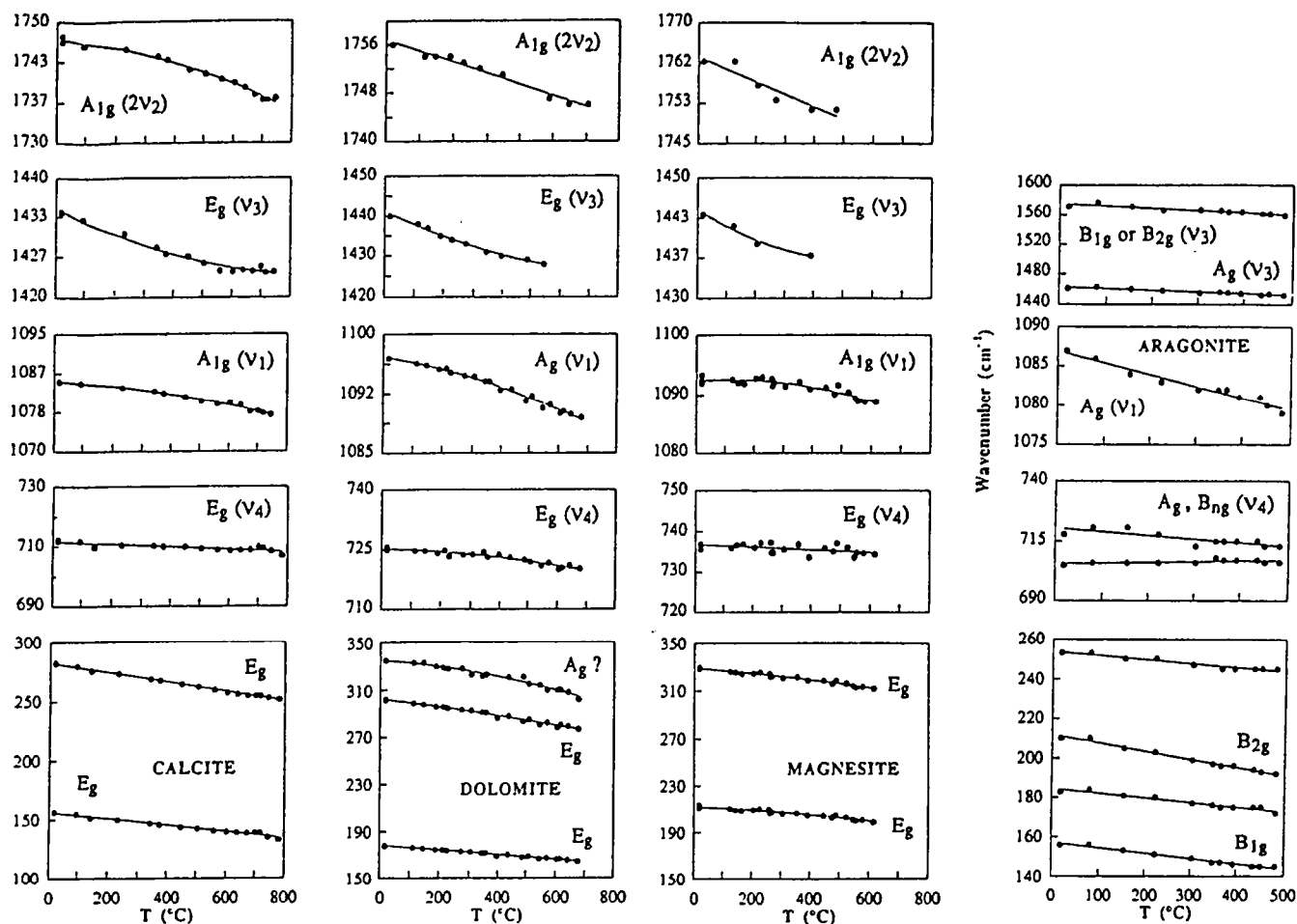


Fig. 5. Temperature dependence of the vibrational frequencies: calcite, dolomite, magnesite and aragonite. The experimental uncertainty in measured peak positions lies within the size of the symbol

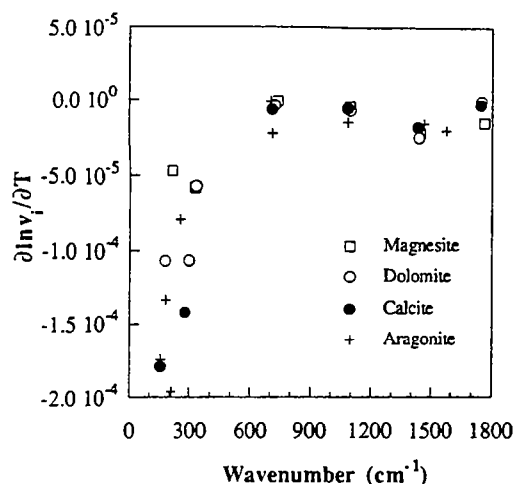


Fig. 6. Relative changes in internal and lattice vibrational frequencies with temperature ($\partial \ln \nu_i / \partial T$)_p for calcite, dolomite, aragonite and magnesite

are only observed in calcite and dolomite. This may be linked to changes in distortion of the MO_6 octahedral groups with temperature, which are pronounced in calcite, small in dolomite and absent in magnesite (Markgraf and Reeder 1985; Reeder and Markgraf 1986).

For aragonite, high-temperature X-ray refinements are not yet available. In addition, detailed assignment of the nature of the low frequency vibrational modes has not been carried out. However, most of the Raman-active lattice modes can be generally assigned to either pure librational, translational or mixed modes. Using arguments based on relative band intensities, Couture (1947) has attributed the two most intense modes at 155 and 208 cm^{-1} to librational motions of the CO_3 groups. Whatever the true mode assignment, it appears that most of the lattice modes are as temperature-dependent as those in calcite. This could indicate that the translational and librational amplitudes of the CO_3 groups are as important as in calcite. These enhanced amplitudes may therefore reflect progressive rotational disordering preceeding the aragonite to calcite transition. The internal modes of the CO_3 group are more sensitive to temperature than the corresponding modes in calcite, dolomite and magnesite. The greater temperature-induced shift of the ν_1 mode could reflect a greater expansion of the C—O bond length with temperature, although the discussion in the previous paragraph suggests that stretching mode frequencies may not simply be related to C—O bond length. Another interesting feature concerns the ν_4 modes at 712 and 702 cm^{-1} . The frequency separation

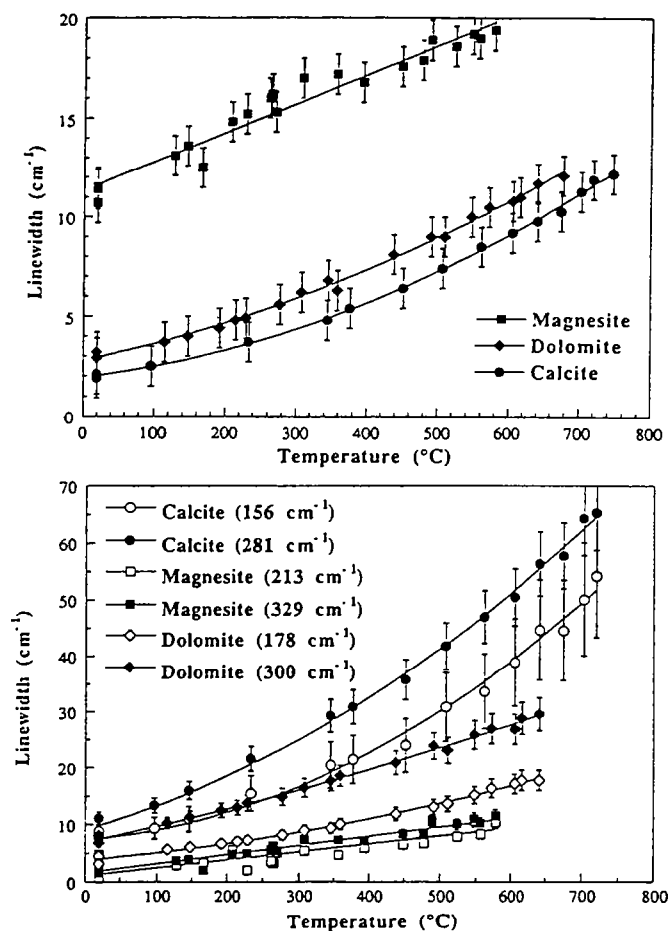


Fig. 7. Temperature dependence of the line widths of the Raman-active modes of calcite, dolomite and magnesite. Upper graph is for the ν_1 modes of CO_3^{2-} .

between these peaks results from site group splitting (White 1974). The 702 cm^{-1} mode does not shift with temperature, whereas the 712 cm^{-1} peak decreases in frequency with temperature. As a consequence, the site group splitting decreases with temperature. This can be interpreted as due to a symmetry increase of the local crystal field surrounding the CO_3 group, or by a decrease in distortion of the CO_3 group itself.

The temperature evolution of the linewidths of the Raman modes of calcite, dolomite and magnesite are shown in Fig. 7. In calcite, the linewidths of the lattice modes increase more rapidly with temperature than those for dolomite and magnesite. At temperatures above 650 K, the linewidths of the lattice modes of calcite exhibit a strong non-linear increase with temperature. Unlike the frequency shifts, the linewidths of the high-frequency modes corresponding to internal vibrations of the CO_3 group do show some differences among the three rhombohedral carbonates. The linewidths at ambient conditions in dolomite and calcite are much smaller than that in magnesite. In addition, the evolution of the linewidths with temperature is non linear in calcite and dolomite, and nearly linear in magnesite.

It is interesting to note the similarity in behaviour of the low frequency lattice modes of calcite with temperature, and those of the isostructural phase NaNO_3 . Like calcite, this phase undergoes a tricritical phase transition

at 549 K (1260 K for calcite), associated with orientational disordering of the NO_3 groups about their three-fold axes (Bréhat and Wyncke 1985; Schmahl and Salje 1989; Redfern et al. 1989; Dove and Powell 1989). For the low frequency infrared- and Raman-active translational and libration vibrations, the mode frequencies decrease, and Raman linewidths and infrared mode damping parameters increase, regularly with temperature in a manner consistent with cubic anharmonicity associated with normal lattice thermal expansion, to a temperature approximately 100 K below the transition temperature (Shen et al. 1975; Neumann and Vogt 1978; Bréhat and Wyncke 1985). Above this temperature, Bréhat and Wyncke (1985) noted an anomalous increase in the damping parameters of the low frequency lattice modes, especially the A_{2u} vibrations derived from hindered translation and libration of the NO_3 groups, which they ascribed to an increasing contribution of an additional relaxational mode to the spectrum, precursor to the order-disorder transition. This is accompanied by an increased intensity in the Rayleigh wing observed in Raman spectroscopy, and the onset of a central mode in the Brillouin spectrum (Neumann and Vogt 1978; Yasaka et al. 1985).

Our observations for calcite suggest identical behaviour in the lattice mode region at high temperature. Up to approximately 400° C (673 K), the variation in Raman linewidths is quasi-linear, consistent with simple volume thermal expansion associated with a cubic anharmonicity term (Fig. 7). Above this temperature, there is an anomalous increase in linewidth, suggesting additional anharmonic terms associated with the relaxational mode. The variation in mode frequencies with temperature is characterized by strong curvature in this region, and an additional anomaly is observed in the frequency shifts near 700° C, close to the phase transition temperature (Salje and Viswanathan 1976; this work, Fig. 5). These changes are accompanied by an increase in intensity of the Rayleigh wing above 780 K. At the same time, we observe departures from linearity in the temperature behaviour of some of the high frequency internal modes, as observed by Bréhat and Wyncke (1985) for NaNO_3 . These observations are consistent with increasing excitation of the relaxational degree of freedom of three-fold axis libration of the CO_3 groups, premonitory to the rotational order-disorder transition. The high temperature behaviour of dolomite and magnesite is much more regular, although there does appear to be an onset of anomalous broadening above approximately 700 K for dolomite, perhaps accompanied by a slight increase in intensity of the Rayleigh wing (Fig. 4). This could suggest that a similar rotational order-disorder transition might occur in dolomite at higher temperature than that in calcite. The difference in anharmonic behaviour of these and other calcite structures is examined in more detail in the following section.

Raman Mode Frequencies vs Structural Parameters

The differences in linewidth behaviour with temperature between calcite, dolomite and magnesite indicate differ-

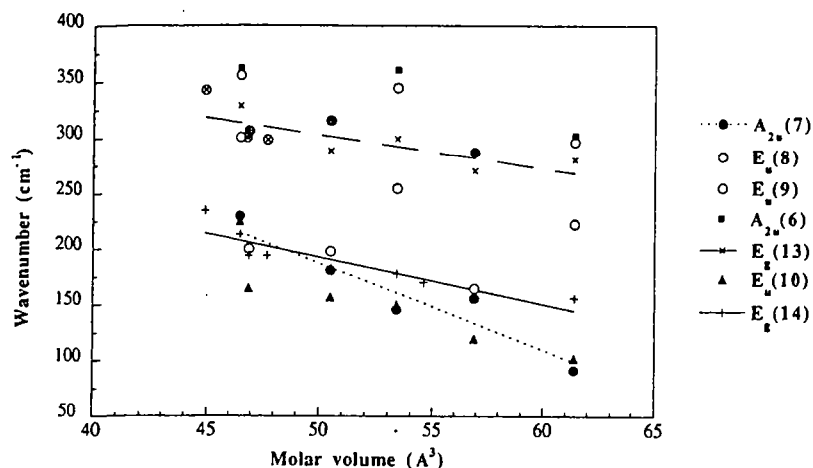


Fig. 8. Raman and IR lattice mode frequencies (translational and librational modes) for different rhombohedral carbonates as a function of molar volume. Data taken from White (1974), Rutt and Nicola (1974), and this work. The mode numbering scheme and symmetry assignments are those of White (1974)

ences in mode anharmonicities between the three carbonates, and it is interesting to explore possible structural reasons for this. Several authors have observed regular trends in the variation of lattice modes for calcite and dolomite structures with compositional and structural parameters (Rutt and Nicola 1974; Bischoff et al. 1985). We can use these trends to begin to understand the variation of lattice mode frequencies and anharmonicities with composition within these carbonate structures.

The lattice modes can be separated into three types, depending on the character of the atomic displacements involved. First, one set of modes are associated with hindered rotation of the CO_3 groups about their three-fold axes. This gives rise to two modes, of A_{2u} (IR active) and A_{2g} (inactive) symmetry, labelled ν_7 and ν_{12} by White (1974). The second type also involves libration of the CO_3 groups, but about a plane normal to the three-fold axis, giving rise to the ν_{10} and ν_{14} modes (E_u and E_g symmetry). Finally, the remaining lattice modes involve relative translations of the metal and carbonate sublattices, related to the optic modes of the corresponding B1 structure, as discussed previously.

At temperatures below the onset of significant excitation of the relaxational mode associated with three-fold axis rotation of the CO_3 groups, the temperature dependence of the frequency shifts and linewidths of the lattice modes in calcite, and in dolomite and magnesite, can be understood by a simple cubic anharmonicity associated with volume thermal expansion (Bréhat and Wyncke 1985). In their high-temperature infrared emissivity study of calcite, Sakurai and Sato (1971) found that the anharmonicity of both lattice and internal modes were dominated by the cubic term at low temperatures. In their fit of anharmonic parameters, these authors find that the quartic anharmonicity term reaches 30% of the value of the cubic term by approximately 400° C, the temperature at which we observe significant curvature in the temperature-dependence of the Raman active lattice modes. For this reason, we might expect a simple dependence of the frequencies and linewidths of the Raman active lattice modes, and frequencies and damping coefficients of IR modes in calcite and dolomite structures, measured at low (ambient) temperature on the unit cell volume.

In Fig. 8, we plot the frequencies of the lattice modes measured for carbonates with the calcite and dolomite structures, as a function of the molar volume. There is a generally decreasing trend in frequency with increasing volume for all of the lattice modes, consistent with the idea expressed above. There is considerable scatter in the infrared modes, especially those in the 250–350 cm^{-1} range, which may be largely instrumental, but the Raman-active lattice modes ($E_g(13)$ and $E_g(14)$), and two of the infrared modes ($A_{2u}(7)$ and $E_u(10)$) show a nearly linear decrease in frequency with increasing volume. There are two additional interesting points to note in this figure. First, although we have fit the frequency variation for four of the lines by linear least squares regression, mainly as a guide to the eye, there is some evidence for strong curvature in some of the trends for the lowest volume structures. This is especially noticeable for the lower frequency Raman node ($E_g(14)$), but is also apparent for some of the other modes. This will be discussed below, when we compare the differences in $\nu(P)$ and $\nu(T)$ behaviour of calcite, dolomite and magnesite. Second, we note that the two Raman active lattice modes, with mixed translational and librational character, have similar slopes to the overall trend, whereas the lowest frequency infrared mode ($A_{2u}(7)$), due to three-fold axis libration of the CO_3 groups, has a steeper slope. We suggest that this may be due to an additional intrinsic anharmonicity associated with this mode, over that taken into account by consideration of the volume term alone.

As noted earlier, calcite undergoes a high-temperature phase transition associated with rotation of the CO_3 groups about their three-fold axes (Megaw 1970; Redfern et al. 1989; Dove and Powell 1989). The three-well potential energy function for this rotation might be considered to be a simple sinusoidal function, as a first approximation. This type of potential was considered in early assignments of satellite lines observed in infrared experiments at low temperatures (Hexter 1958; Schroeder et al. 1962), although the particular combination band assignments discussed have been superseded by later work (Hellwege et al. 1970). Such a potential function is inherently anharmonic. The degree of anharmonicity observed for a given degree of vibrational excitation is determined by the barrier height, relative to

the vibrational levels within the well. The barrier height is most affected by oxygen – oxygen repulsion between adjacent carbonate groups, hence by the carbon – carbon distance. This in turn is determined by the metal-oxygen distance, and the unit cell volume. Hence, one would expect a greater effect of the anharmonicity of the potential on the librational motion at a given temperature for calcite, with long M–O bonds (hence larger volume, and greater oxygen...oxygen separation), than for magnesite, with shorter M–O bonds. If the form of the potential function remains constant between the different carbonates, lowering the barrier height will reduce the curvature at the bottom of the potential well, hence the vibration frequency. Thus, we expect that the largest volume structures should have the most anharmonic librations, with the lowest vibrational frequencies. We propose that it is this additional intrinsic anharmonicity of the librational motion which is responsible for the anomalously large dependence of the A_{2u} mode frequency on molar volume (Fig. 8).

The remaining types of lattice mode in the carbonate structures include the translational modes derived from the optic vibration of the B1 oxides ($A_{2u} + 2E_u + E_g$), and the librations (E_u and E_g) derived from tilting the CO_3 groups. The high-temperature behaviour of the two E_g Raman modes in calcite indicates a high degree of anharmonicity, but only normal anharmonicity for magnesite. In addition, Sakurai and Sato (1971) have investigated the anharmonicity of three infrared active modes of calcite via high temperature emissivity measurements, including the low frequency E_u translational mode at 305 cm^{-1} . This mode has a damping coefficient $\gamma_j = 23.8\text{ cm}^{-1}$ at room temperature, more than five times that of the higher frequency internal vibrations, and shows a rapid increase in anharmonic damping with increasing temperature. Because these modes do not belong to the same symmetry species as the intrinsically anharmonic three-fold axis libration discussed above, it is interesting to explore the origin of the anharmonicity in these low frequency Raman- and infrared-active modes.

Infrared reflectivity measurements have been carried out for the corresponding oxide phases CaO and MgO

by Jacobson and Nixon (1968) and Piriou (1974). In contrast to the translational mode in calcite, the anharmonic damping coefficient for the oxides is much smaller: 7.6 cm^{-1} for MgO and 0.07 cm^{-1} for CaO. From this comparison, it is unlikely that the high degree of anharmonicity for the lattice modes in calcite is derived from the translational component. For the libration associated with tilting the carbonate groups, we can say little about the likely form of the potential for this mode in calcite structures, but it could well be intrinsically anharmonic, judging by the large thermal ellipsoids sub-parallel to the mode eigenvector (Megaw 1970; Markgraf and Reeder 1985). If not, then the high degree of intrinsic anharmonicity of the Raman active lattice modes, and the infrared active E_u translational mode, could be due to anharmonic coupling with the three-fold axis libration. In fact, in their high-temperature structural study of these minerals, Markgraf and Reeder (1985) describe the importance of coupled translation and three-fold axis libration in calcite, which would correspond to exactly this type of anharmonic coupling between these modes. It is of interest that Markgraf and Reeder (1985) find this type of coupled motion to be much less important for magnesite, which agrees with our findings, discussed in the following paragraph.

To further explore the behaviour of the low frequency lattice modes, we have plotted the frequency dependence of the E_g modes of magnesite, dolomite and calcite observed in our high-temperature and high-pressure measurements, as a function of unit cell volume (Fig. 9). We have used the unit cell volume V in this case, rather than the molar volume, in order to provide an expanded plot. For $V(T)$, we have used the high-temperature data of Markgraf and Reeder (1985) and Reeder and Markgraf (1986). To obtain $V(P)$, we have used a Murnaghan equation of state,

$$V(P) = V_0(1 + K'_0/K_0 P)^{-1/K'_0}, \quad (1)$$

with $K_0 = 73\text{ GPa}$ for calcite, 94 GPa for dolomite, and 122 GPa for magnesite (Martens et al. 1982; Ross and Reeder 1992), and assuming $K'_0 = 4$ for all three phases. The lines drawn on Fig. 9 represent the variation of the

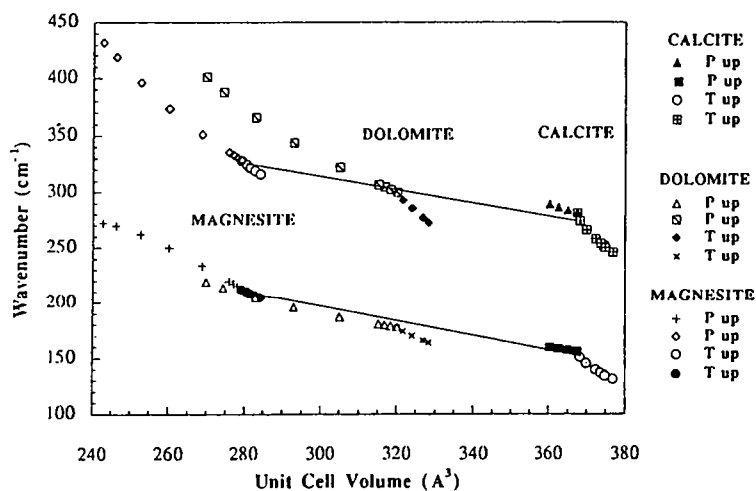


Fig. 9. Frequencies for Raman active lattice modes for calcite, dolomite and magnesite from high temperature and high pressure experiments (this study; Liu and Mernagh 1990) plotted against unit cell volume. The straight lines on this plot show the compositional volume dependence of these mode frequencies, from Fig. 8

E_g modes with volume at room pressure and temperature from the compositional studies described above. Compressing calcite at room temperature simply reverses the frequency trend for both modes along this line, as do the high-pressure frequency trends for dolomite and magnesite for the lower frequency E_g mode. We noted earlier that it is likely that this mode has more librational character than that at higher frequency. The higher frequency mode for magnesite increases more steeply with decreasing volume in the high-pressure experiments than expected from extrapolation of the compositional volume trend. This mode has more translational character, and is more sensitive to compression at smaller volume than the lower frequency librational mode. The high frequency mode in dolomite also increases in frequency with decreasing volume more rapidly than expected from the compositional volume trend, and is sub-parallel to the trend observed for magnesite. This could well reflect the stiffening of the translational mode against the magnesium sublattice in dolomite, rather than an averaged effect comparable with the compositional trend. The discussion is reversed for the high temperature volume behaviour of these modes. For magnesite, both modes follow a frequency trend close to that defined by the compositional volume expansion. This is consistent with the conclusions of Markgraf and Reeder (1985), that coupling between the tilting libration and translational modes, and the threefold axis libration, is much less important in magnesite than in calcite. For calcite, which lies at the large volume limit of the compositional expansion, both modes soften much more rapidly than expected from extrapolation of the compositional trend to larger volume. We propose that this is due to an additional (quartic) anharmonic coupling with the threefold axis libration, which is most important for the largest volume structures, as discussed earlier. Once more, the behaviour of the two modes in dolomite is different. The lower-frequency mode frequency decreases with increasing temperature, sub-parallel to the compositional volume trend. The higher frequency mode shows a similar large deviation from the compositional trend as does calcite. This might suggest that the higher frequency translational mode is more strongly coupled with the anharmonic three-fold axis libration in dolomite than is the lower frequency tilting librational mode. Reeder and Markgraf (1986) find that the degree of screw coupling, between the translational and three-fold axis libration degrees of freedom, is intermediate in dolomite between those of calcite and magnesite. From our results (Fig. 9), it is apparent that the intermediate behaviour of dolomite is due to the different degrees of coupling of the translational and tilting librations with the highly anharmonic three-fold axis libration.

White (1974) has discussed the variation of the internal modes of the CO_3 groups with composition for calcite and other carbonate structures. Apart from the ν_4 vibration, the trends are poorly defined, and are less easy to understand than those for the lattice vibrations. However, we can make some remarks concerning the difference in frequencies and linewidths for the ν_1 symmetric stretching vibration between calcite and magnesite.

The value of the Raman active stretching frequency is determined by two major competing factors. First, as the strength of the $\text{M}-\text{O}$ bond increases, the $\text{C}-\text{O}$ bond strength is decreased, lowering the $\text{C}-\text{O}$ stretching frequency. However, this is compensated by an increased contribution of the $\text{M}-\text{O}$ stretching force constant to the vibration, with the opposite effect. Competition between these opposing effects is probably partly responsible for the relative constancy of the ν_1 stretching frequency for a wide range of carbonates (White 1974), and for the minor changes found within compositional series (Bischoff et al. 1985). The effect on the linewidths is, however, more easy to examine and understand. The ν_1 linewidth in magnesite is considerably larger than that for calcite (Fig. 7). Because the $\text{Mg}-\text{O}$ bond is stronger than $\text{Ca}-\text{O}$, there is increased competition for the oxygen ion between carbon and the metal cation in magnesite compared with calcite, so we expect the $\text{C}-\text{O}$ stretching vibration to be more anharmonic in MgCO_3 than CaCO_3 . We propose that it is this increased anharmonicity which results in the increased linewidth for magnesite, relative to calcite.

Raman Versus X-ray Data at High Temperatures

Markgraf and Reeder (1985) and Reeder and Markgraf (1986) have pointed out that the amplitude of both rigid-body translation and libration of the CO_3 group increase with increasing temperature, calcite being by far more sensitive than dolomite and magnesite. In calcite, the larger amplitude of the libration has been interpreted as a precursor to rotational disorder of the CO_3 groups, before the $R\bar{3}c$ to $R\bar{3}m$ transition (Reeder and Markgraf 1986). Our high-temperature Raman results on the behaviour of the low frequency translational and librational lattice modes of calcite, along with those of the pioneering study of Salje and Viswanathan (1976), support this interpretation. Dove and Powell (1989) and Schmahl and Salje (1989) have recently applied Landau's theory for tricritical phase transitions to the $R\bar{3}c$ to $R\bar{3}m$ transition in calcite, using this rigid body model. In the following discussion, we investigate the relation between observed high temperature vibrational data, and the librational and translational motions inferred from X-ray refinements at high temperatures (Markgraf and Reeder 1985 and Reeder and Markgraf 1986).

Libration and Translation of the CO_3 Group

From high-temperature X-ray data, Markgraf and Reeder (1985) and Reeder and Markgraf (1986) have refined the rigid thermal motions (TLS parameters) of the CO_3 group in calcite, dolomite and magnesite. These parameters are, respectively, $T_{11} = T_{22} = \langle u_{11}^2 \rangle$ describing the amplitude of translation of CO_3 within the (0001) plane, $T_{33} = \langle u_{33}^2 \rangle$ describing the translation parallel to [0001], $L_{11} = L_{22} = \langle \phi_{11}^2 \rangle$ for librations about axis within (0001), and finally $L_{33} = \langle \phi_{33}^2 \rangle$ for librations around [0001]. Each of these T_{ii} or L_{ii} parameters is the sum

of the contributions of different optical, acoustic or inactive vibrational modes to the amplitude of motions. For instance, the $\langle u_{11}^2 \rangle$ term results from motions associated with acoustic modes (with a direction of propagation along $[1\bar{2}10]$ and particle displacements in the same direction) and also optical modes, including one of the lattice Raman-active modes of E_g symmetry, and one IR-active mode of E_u symmetry.

It is possible to derive the amplitude of motions associated with a given vibrational mode from lattice dynamics calculations. Such calculations are computationally intensive, and the results can depend heavily on the model force field used. An alternative approach can be adopted to obtain vibrational amplitudes directly from spectroscopic data, by considering the carbonates as molecular crystals with rigid CO_3 groups, and using the Debye-Waller model to relate frequencies and amplitudes of vibration.

We begin with the simple Debye-Waller theory of the variation with temperature of the amplitude of vibration of an atom in a monoatomic cubic crystal. In this theory, the mean square amplitude of atomic vibration $\langle u^2 \rangle$ is given by:

$$\langle u_{ii}^2 \rangle = \frac{3h^2 T}{4\pi^2 m k \theta^2} \left[\varphi(x) + \frac{x}{4} \right] \quad (2)$$

where h is Planck's constant, k is the Boltzmann constant, m is the atomic mass, $\theta = (h v_M / k)$, the Debye temperature and $\varphi(x)$ is defined by:

$$\varphi(x) = \frac{1}{x} \int_0^x \frac{\varepsilon d\varepsilon}{e^\varepsilon - 1}, \quad (3)$$

with $x = \theta_M / T$ and $\varepsilon = h v / k T$.

Knowledge of θ_M from elastic or calorimetric measurements allows the calculation of $\langle u^2 \rangle$ as a function of T .

Cruickshank (1956) has applied and extended this formulation to the case of translational and rotational motions of rigid molecules in molecular crystals. Assuming that the dispersion of the optic modes along the Brillouin zone is small, the directionally averaged amplitude of the centre of mass (m) of a rigid molecule is given by:

$$\langle u_{ii}^2 \rangle = \frac{1}{2} \left\{ \frac{3h^2 T}{4\pi^2 m k \theta^2} \left[\varphi(x) + \frac{x}{4} \right] + \frac{1}{n} \sum_1^n \frac{h}{4\pi^2 v_i} \coth \left(\frac{h v_i}{2kT} \right) \right\} \quad (4)$$

The first term of the RHS of (4) gives the contribution from the acoustic branches and the second the contribution from all the optic modes.

Similarly, the mean square amplitude of rotational vibrations is given by:

$$\langle \phi_{ii}^2 \rangle = \left[\frac{h}{8\pi^2 I n} \sum_1^n \frac{1}{v_i} \coth \left(\frac{h v_i}{2kT} \right) \right] \quad (5)$$

where I is the moment of inertia of the molecule with respect to the axis of rotation.

These simple relations have been successfully tested on several molecular crystals like anthracene (Cruickshank 1956; Brock and Dunitz 1982), terphenyl (Baudour et al. 1974), durene (Baudour and Sanquer 1974), and TiN_3 (Christoe and Iqbal 1977) to predict the evolution of vibrational amplitudes with temperature.

Equations (4) and (5) can be used in two ways. First of all, observed frequencies of optically-active vibrational modes can be used to calculate corresponding translational and librational amplitudes, and their temperature dependence. There are, however, some limitations to the method: the optic modes must be unambiguously assigned to given motions (this is complicated by coupling between modes in the carbonates), and the mode frequencies must be constant across the Brillouin zone (this is not the case for carbonates: Plihal and Schaack 1970; Cowley and Pant 1973). Cruickshank (1956) has proposed a way to overcome these limitations. A vibrational amplitude measured at one temperature (usually at 300 K) by X-ray and spectroscopic measurements at various temperatures can be used to obtain vibrational amplitudes at any other temperatures. In this case the only assumption is that each L_{ii} or T_{ii} is associated with a single effective frequency, corresponding to the mean weighted frequency of all vibrational modes participating in the considered motion as expressed in (4) and (5). From (2) (or (3)), and knowing T_{ii} (or L_{ii}) at 300 K, we calculate an effective Debye temperature, or the related effective frequency ($^{eff}v_i$). This latter procedure has the advantage of averaging the effect of any dispersion of mode frequencies across the Brillouin zone. It is worth noting that, in either procedure, anharmonicity can be introduced via a temperature dependence of the experimental or the effective vibrational frequencies. Application of these procedures to translations and librations of the CO_3 groups in carbonates can be carried out by assuming that they behave as rigid bodies, and that (4) and (5) can be applied via consideration of only the mass and moment of inertia of CO_3 . This last assumption is valid because the cations do not participate in the Raman-active lattice modes. To begin with, we use the second procedure.

Using (4) and (5) in their high-temperature limit forms, the $^{eff}v_i$ corresponding to the L_{ii} and T_{ii} at 300 K of calcite, dolomite and magnesite have been calculated (Table 3). For the L_{11} librations, the moment of inertia of CO_3 in the (0001) plane has been used ($I_{11} = 6.63 \cdot 10^{-46} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$), while for the L_{33} librations the moment of inertia perpendicular to (0001) plane has been considered ($I_{33} = 1.326 \cdot 10^{-45} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$). For the T_{ii} , m was taken to be $9.96 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$. The $^{eff}v_i$ for the L_{ii} lie at lower wavenumbers than those corresponding to the T_{ii} . This is consistent with the assignment of the low frequency lattice modes discussed earlier. The calculated $^{eff}v_i$ represent average frequencies of all the modes which motions contribute to L_{ii} and T_{ii} . Only two optic modes, one E_u (IR active) and one E_g (Raman-active), contribute to the L_{11} amplitude. The $^{eff}v_i$ calculated from the observed L_{11} (Table 3) are 120, 163 and 232 cm^{-1} for calcite, dolomite and magnesite, respectively. These compare favourably with the E_g Raman modes frequencies

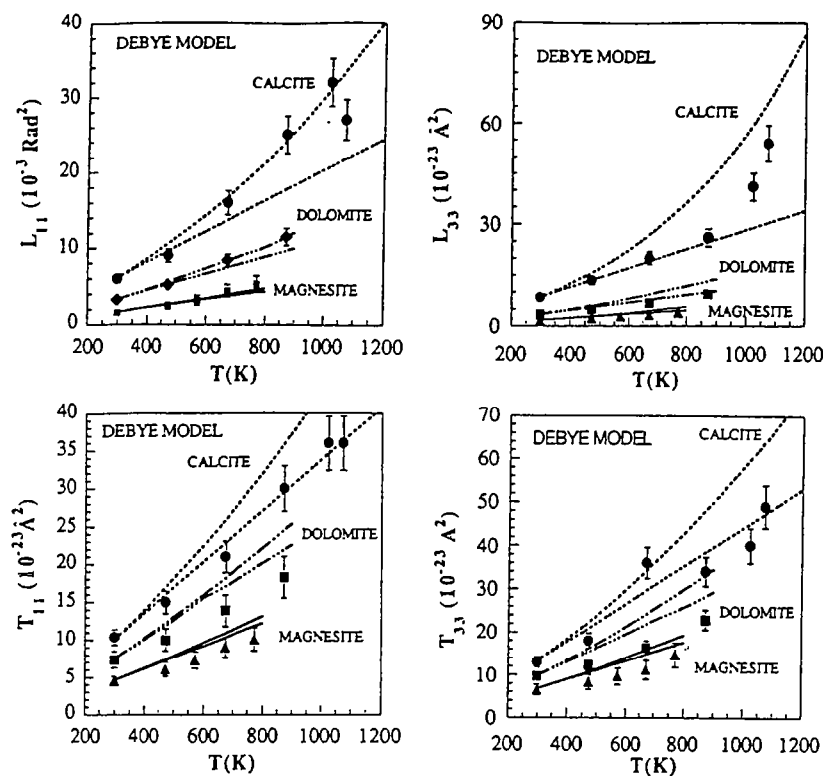


Fig. 10. TLS parameters of CO_3 in calcite, dolomite and magnesite calculated from Debye-Waller type relations given by Cruickshank (1956) ((4) and (5) in text). The room temperature frequencies, $^{\text{eff}}\nu_i$, for each L_{ii} and T_{ii} are given in Table 3. The linear curves are obtained by assuming that $(^{\text{eff}}\nu_i)$ is constant with temperature. The upper curves are calculated by using the measured $(\partial\nu_i/\partial T)_p$ of the Raman modes for the corresponding $(^{\text{eff}}\nu_i)$. The points represent the T_{ii} and L_{ii} data of Markgraf and Reeder (1985) and Reeder and Markgraf (1986)

Table 3. T_{ii} and L_{ii} values for calcite, magnesite and dolomite obtained by Markgraf and Reeder (1985) and Reeder and Markgraf (1986). $^{\text{eff}}\nu_i$ values calculated from these data using Cruickshank (1956) model (see text)

	T_{11} 10^{-23} Å^2	$^{\text{eff}}\nu_i$ cm^{-1}	T_{33} 10^{-23} Å^2	$^{\text{eff}}\nu_i$ cm^{-1}	L_{11} 10^{-3} Rad^2	$^{\text{eff}}\nu_i$ cm^{-1}	L_{33} 10^{-3} Rad^2	$^{\text{eff}}\nu_i$ cm^{-1}
Calcite	10.4	186	13.0	163	6.0	120	8.4	72
Dolomite	7.4	216	9.6	190	3.3	163	3.4	113
Magnesite	4.5	277	6.5	231	1.6	232	1.7	160

(calcite: 156, dolomite: 178 and magnesite: 213 cm^{-1}) and with the E_u IR modes (calcite: 102–123 and magnesite: 225–241 cm^{-1}) reported by White (1974). For the L_{33} amplitudes, one inactive A_{2g} and one IR-active A_{2u} mode are involved. The $^{\text{eff}}\nu_i$ (72, 113 and 160 cm^{-1} for calcite, dolomite and magnesite respectively) compare reasonably well with mean frequencies calculated from the A_{2u} frequencies tabulated by White (1974) for calcite (LO-TO: 92–136 cm^{-1}), dolomite (A_{2u} TO-LO: 146–193), and magnesite (LO-TO: 230–281 cm^{-1}), although, like the $^{\text{eff}}\nu_i$ calculated for L_{11} , they lie a little higher than the mean of the observed frequencies. This can be partly ascribed to some degree of coupling between modes at room temperature, and lack of spectroscopic information on some modes, and details of the dispersion across the Brillouin zone. Similar observations can be made for the $^{\text{eff}}\nu_i$ calculated from the observed T_{ii} . The T_{11} amplitude results from the combined motions of one Raman active E_g mode and one acoustic mode propagating in the $[1\bar{2}10]$ direction. The $^{\text{eff}}\nu_i$ calculated from the observed T_{11} (Table 3) are 186, 216 and 277 cm^{-1} for calcite, dolomite and magnesite respectively. These frequencies are close to the mean average values calculat-

ed with the Raman E_g modes (calcite: 281 cm^{-1} ; dolomite: 300 cm^{-1} ; magnesite: 329 cm^{-1}) and acoustic modes along $[1\bar{2}10]$ (calcite: 133 cm^{-1} , dolomite: 155 cm^{-1} ; magnesite: 176 cm^{-1}). Similarly, the L_{33} amplitudes result from the combined motions of one IR-active E_u mode and one acoustic mode propagating in the $[0001]$ direction.

The T_{ii} and L_{ii} amplitudes have then been calculated as a function of temperature using relations (4) and (5), either assuming a constant $^{\text{eff}}\nu_i$, or by introducing a temperature dependence of $^{\text{eff}}\nu_i$. It was assumed that the $(\partial\nu_i/\partial T)_p$ of the Raman modes (Table 2) are representative of those of the $^{\text{eff}}\nu_i$. The results (Fig. 10) show that this simple theory gives calculated displacement amplitudes in excellent agreement with the X-ray data. Moreover, a better agreement is observed when a temperature-dependence for the frequencies is allowed. The strong non-linear behaviour of the L_{ii} displacements with temperature, observed in the X-ray structure refinements for calcite, is only reproduced in these calculations if the temperature dependence of the frequencies is taken into account. The better agreement between calculated and observed values for some amplitudes compared to

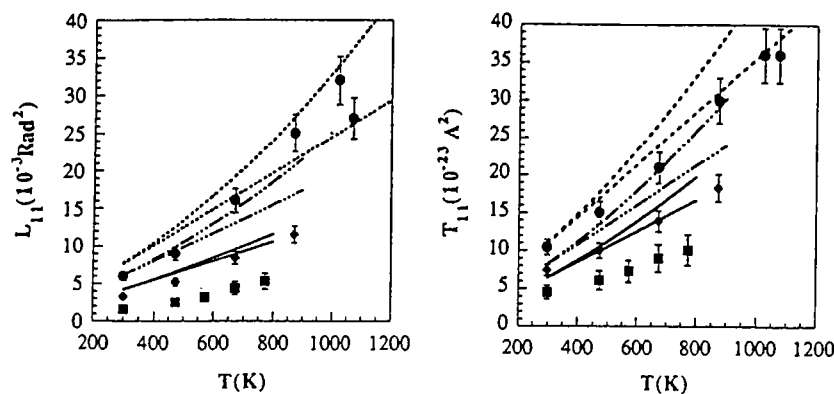


Fig. 11. T_{11} and L_{11} amplitudes of CO_3 in calcite, dolomite and magnesite. The curves are calculated directly from experimental Raman and acoustic data (see text for details)

Table 4. Isothermal and isobaric Grüneisen and mode anharmonic parameters of calcite, aragonite and dolomite

Aragonite				Dolomite				Calcite				Magnesite			
ν_i cm^{-1}	γ_{iT}^a	γ_{iP}^b	a_i (10^{-5} K^{-1})	ν_i cm^{-1}	γ_{iT}^c	γ_{iP}^d	a_i (10^{-5} K^{-1})	ν_i cm^{-1}	γ_{iT}^e	γ_{iP}^f	a_i (10^{-5} K^{-1})	ν_i cm^{-1}	γ_{iT}^g	γ_{iP}^h	a_i (10^{-5} K^{-1})
155	1.2	2.7	-7.2												
180	2.6	2.1	+3.4	178	0.9	4.4	-8.4	156	1.2	19.9	-16.9	213	2.6	2.4	0.3
209	1.2	3.0	-11.6												
				300	1.4	4.4	-7.3	281	1.4	15.8	-13.0	329	1.7	3.0	-2.5
				335	0.8	2.3	-3.7								
702	0.14	0.0	+0.9	724	0.2	0.12	+0.2	711	0.23	0.62	-0.3	738	0.23	0.00	0.44
710	0.20	0.3	-0.9												
1084	0.16	0.21	-0.2	1097	0.25	0.24	0.0	1085	0.40	0.51	-0.1	1094	0.28	0.17	0.21
				1439	0.23	1.01	-1.9	1434	0.46	1.94	-1.3	1444	0.34	1.08	-1.42
				1750	-0.02	0.03	-0.1	1748	-0.04	0.34	-0.34	1762	-0.03	0.76	-1.52

^a Calculated with $K_T = 64.5 \text{ GPa}$ (Martens et al. 1982)

^b Calculated with $\alpha_0 = 6.5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ (Salje and Viswanathan 1976)

^c Calculated with $K_T = 94 \text{ GPa}$ (Ross and Reeder 1992)

^d Calculated with $\alpha_0 = 2.41 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ (Reeder and Markgraf 1986)

^e Calculated with $K_T = 73 \text{ GPa}$ (Martens et al. 1982). ^f Calculated with $\alpha_0 = 0.9 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ (Markgraf and Reeder 1985). ^g Calculated with $K_T = 122 \text{ GPa}$ (Martens et al. 1982). ^h Calculated with $\alpha_0 = 1.93 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ (Markgraf and Reeder 1985)

others is most likely due to the quasi-harmonic assumptions underlying the calculations, or to the occurrence of mode mixing.

Calculations were also carried using the first procedure described above, i.e., calculations of the T_{ii} and L_{ii} from the actual IR and Raman data at $k=0$, and acoustic frequencies. However, as emphasized previously, all the modes involved in a given amplitude of motion are not known experimentally, and their dispersion across the Brillouin zone is only poorly constrained. As a consequence the agreement with observed values is only fair. For example, calculated L_{11} and T_{11} amplitudes from (4) and (5) are shown in Fig. 11. For the T_{11} displacement, one Raman active E_g mode (at 281 cm^{-1} in calcite, 329 cm^{-1} in magnesite and 300 cm^{-1} in dolomite) and one acoustic mode propagating in the $[1\bar{2}10]$ direction has been considered. For L_{11} , one E_g mode (155 cm^{-1} in calcite, 213 cm^{-1} in magnesite and 178 cm^{-1} in dolomite) has been used in the calculations. The calculated values (curves in Fig. 11) reproduce only qualitatively the X-ray data. However they do account for the relative behaviour of the three minerals and for the temperature dependence of the amplitudes.

Mode Grüneisen und Anharmonic Parameters

The effects of pressure or temperature on vibrational mode frequencies can be expressed by $(\partial \ln \nu_i / \partial P)_T$ or $(\partial \ln \nu_i / \partial T)_P$, or by $(\gamma_{iT} = K_T (\partial \ln \nu_i / \partial P)_T)$, the classical mode Grüneisen parameter and its isobaric equivalent $\gamma_{iP} = (-1/\alpha) (\partial \ln \nu_i / \partial T)_P$ (Gillet et al. 1989). From these mode parameters one can define an anharmonic parameter a_i for each observed mode (Gillet et al. 1989):

$$a_i = \alpha(\gamma_{iT} - \gamma_{iP})$$

Values of these parameters are given in Table 4. They have been calculated with the initial slopes of the $\nu(T)$ and $\nu(P)$ curves. For the four carbonates studied, the absolute values of these a_i parameters are small (close to 0) for the internal modes of the CO_3 groups, and large for the lattice modes. Such a difference between internal and lattice modes has already been observed in other minerals (Gillet et al. 1989, 1990, 1991, 1992; Fiquet et al. 1992). The overall anharmonic behaviour of carbonates is thus due to the lattice modes, i.e., to vibrational degrees of freedom involving the Mg—O and Ca—O bonds, rather than to the internal vibrations of

the CO₃ groups, consistent with the discussion throughout this paper. The a_i parameters of the librational and translational modes are higher in calcite than in magnesite, dolomite having intermediate values, indicating a more pronounced anharmonicity in calcite, also consistent with the other data discussed in this paper. As already discussed (Gillet et al. 1990; Gillet et al. 1991) the a_i parameters are temperature-dependent. This temperature dependence will be discussed in a companion paper (Gillet et al. in prep.) along with the calculation of the heat capacities and vibrational entropies of calcite, dolomite and magnesite, and ¹⁸O/¹⁶O isotopic fractionation factors, via the models developed by Kieffer (1979).

Acknowledgements. This work was financially supported by the French programme DBT (Minéraux, Fluides et Cinétiques). INSU contribution n° 530. A Lakhissi is thanked for his help in the high-temperature Raman experiments. P.F. McMillan was partly supported by an NSF-CNRS travel grant; he also thanks the Université de Rennes I for a visiting professorship during this work.

References

- Baudour JL, Sanquer M (1974) A constrained refinement of the structure of durenite including "wagging" vibrations of the methyl groups. *Acta Crystallogr B* 30:2371–2378
- Baudour JL, Delugeard Y, Sanquer M (1974) On the isomorphism of p-terphenyl and phenyl isocyanate dimer. *Acta Crystallogr B* 30:691–696
- Biellmann C, Gillet Ph (1992) High-pressure and high-temperature behaviour of calcite, aragonite and dolomite: a Raman spectroscopic study. *Eur J Mineral* 4:389–393
- Biellmann C, Gillet Ph, Guyot F, Peyronneau J, Raynard B (1992) Experimental evidence for carbonates stability in the Earth's lower mantle. *Earth Planet Sci Lett* (submitted)
- Birch F (1966) Compressibility: Elastic constants. In: Clark SP, Jr (ed) *Handbook of Physical Constants*. Geol Soc Am Mem 97, Geol Soc Am, Boulder, CO, pp 107–173
- Bischoff WD, Sharma SK, Mackenzie FT (1985) Carbonate ion disorder in synthetic and biogenic magnesian calcites: a Raman spectral study. *Am Mineral* 70:581–589
- Bréhat F, Wyncke B (1985) Analysis of the temperature-dependent infrared active lattice modes in the ordered phase of sodium nitrate. *J Phys C* 18:4247–4259
- Bridgman PW (1939) The high-pressure behaviour of miscellaneous minerals. *Am J Sci* 37:7–18
- Brock CP, Dunitz JD (1982) Temperature dependence of thermal motion in crystalline naphthalene. *Acta Crystallogr B* 38:2218–2228
- Cabannes J (1942) Symétrie des oscillations fondamentales. *Rev Sci* 80:407
- Christoe CW, Iqbal Z (1977) Raman scattering study of the dynamics of the pressure-induced phase transition in thallium azide (TlN₃). *J Phys Chem Solids* 38:1391–1394
- Collerson B, Williams Q, Knittle E (1991) Vibrational spectra of MgCO₃-magnesite and CaCO₃ (III) at high pressures. *EOS Trans Am Geophys Union* 72:436
- Couture L (1947) Etude des spectres de vibrations de monocristaux ioniques. *Ann Phys.* 12:5–65
- Cowley ER, Pant AK (1973) Lattice dynamics of calcite. *Phys Rev B* 8:4795–4800
- Cruikshank DWJ (1956) The variation of vibration amplitudes with temperature in some molecular crystals. *Acta Crystallogr* 9:1005–1009
- Dove MT, Powell BM (1989) Neutron diffraction study of the tricritical orientational order/disorder phase transition in calcite at 1260 K. *Phys. Chem Minerals* 16:503–507
- Farmer VC (1974) The infrared spectra of minerals. Mineralogical Society, London
- Fiquet G, Gillet Ph, Richet P (1992) Anharmonicity and high-temperature heat capacity of crystals: the examples of Mg₂GeO₄, Ca₂GeO₄, MgCaGeO₄ olivines. *Phys Chem Minerals* 18:469–479
- Fong MY, Nicol M (1971) Raman spectrum of calcium carbonate at high-pressures. *J Chem Phys.* 54:579–585
- Frech R, Wang EC, Bates JB (1980) The IR and Raman spectra of CaCO₃ (aragonite). *Spectrochim Acta* 36A:915–919
- Gillet Ph, Gérard Y, Willaime C (1987) The calcite-aragonite transition: mechanism and microstructures induced by the transformation stresses and strain. *Bull Minéral* 110:481–496
- Gillet Ph, Malézieux JM, Dhamelincourt MC (1988) Microraman multichannel spectroscopy up to 2.5 GPa using a sapphire-anvil cell: experimental set-up and some applications. *Bull Minéral* 111:1–15
- Gillet Ph, Guyot F, Malézieux JM (1989) High pressure and high temperature Raman spectroscopy of Ca₂GeO₄: some insights on anharmonicity. *Phys Earth Planet Inter* 58:141–154
- Gillet Ph, Le Cléac'h A, Madon M (1990) High-temperature Raman spectroscopy of the SiO₂ and GeO₂ polymorphs: anharmonicity and thermodynamic properties at high-temperature. *J Geophys Res* B95:21635–21655
- Gillet Ph, Richet P, Guyot F, Fiquet G (1991) High-temperature properties of forsterite. *J Geophys Res*, B96:11805–11816
- Gillet Ph, Fiquet G, Malézieux JM, Geiger C (1992) High-pressure and high-temperature Raman spectroscopy of end-member garnets: pyrope, grossular and andradite. *Eur J Mineral* 4:651–664
- Griffith WP (1969) Raman spectroscopy of minerals. *Nature* 224:264–266
- Hellwege KH, Lesch W, Plihal M, Schaack G (1970) Zwei-Phononen-Absorptionsspektren und Dispersion der Schwingungszweige in Kristallen der Kalkspatstruktur. *Z. Phys.* 232:61–86
- Herzberg G (1945) Molecular spectra and molecular structure. II. Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules. Van Nostrand, New York
- Hexter RM (1958) High-resolution, temperature-dependent spectra of calcite. *Spectrochim Acta* 10:281–290
- Irving AJ, Wyllie PJ (1975) Subsolidus and melting relationships for calcite, magnesite and the joint CaCO₃–MgCO₃ to 36 kb. *Geochim Cosmochim Acta* 39:35–53
- Jacobson JL, Nixon ER (1968) Infrared dielectric response and lattice vibrations of calcium and strontium oxides. *J Phys Chem Solids* 29:967–976
- Katsura T, Ito E (1990) Melting and subsolidus phase relations in the MgSiO₃–MgCO₃ system at high-pressures: implications to evolution of the Earth's atmosphere. *Earth Planet Sci Lett* 99:110–117
- Kieffer SW (1979) Thermodynamics and lattice vibrations of minerals: 3. Lattice dynamics and an approximation for minerals with application to simple substances and framework silicates. *Rev Geophys Space Phys* 17:827–849
- Kraft S, Knittle E, Williams Q (1991) Carbonate stability in the Earth's mantle: a vibrational study of aragonite and dolomite at high pressures and temperatures. *J Geophys Res* 96:17997–18009
- Krishnamurti D (1956) Raman spectrum of magnesite. *Proc Indian Ac Sci A* 43:210–212
- Krishnamurti D (1957) The Raman spectrum of calcite and its interpretation. *Proc Indian Ac Sci A* 46:183–202
- Liu LG, Mernagh TP (1990) Phase transitions and Raman spectra of calcite at high pressures and room temperature. *Am Mineral* 41:745–756
- Markgraf SA, Reeder RJ (1985) High temperature structure refinements of calcite and magnesite. *Am Mineral* 70:590–600
- Martens R, Rosenhauer M, Gehlen Kv (1982) Compressibilities of carbonates. In: W Schreyer (ed) *High Pressure Researches in Geoscience*. Schweizerbart'sche, Stuttgart, pp 215–222
- Megaw HD (1970) Thermal vibrations and a lattice mode in calcite and sodium nitrate. *Acta Crystallogr A* 26:236–244

- Merrill L, Bassett WA (1975) The crystal structure of CaCO_3 (II), a high-pressure metastable phase of calcium carbonate. *Acta Crystallogr B* 31:343-349
- Neuman G, Vogt H (1978) Rayleigh wing scattering in disordered sodium nitrate. *Phys Status Solidi* 85:179-184
- Nicola JH, Scott JF, Couto RM, Corraera MM (1976) Raman spectra of dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). *Phys. Rev B* 14:4676-4678
- Pirou B (1974) Etude des modes normaux par réflexion infrarouge. *Ann Chim* 9:9-17
- Plihal M, Shaack G (1970) Lattice dynamics of calcite structure. I. Normal frequencies and normal modes at zero wave vectors. *Phys Status Solidi* 42:495-506
- Plihal M (1973) Lattice dynamics of calcite structure. II. Dispersion curves and phonons densities. *Phys Status Solidi* 56:485-496
- Porto SPS, Giordmaine JA, Damen TC (1966) Depolarization of Raman scattering in calcite. *Phys Rev* 147:608-611
- Redfern SAT, Salje E, Navrotsky A (1989) High-temperature enthalpy at the orientational order-disorder transition in calcite: implications for the calcite/aragonite phase equilibrium. *Contrib Mineral Petrol* 101:479-484
- Reeder RJ (ed) (1983) Carbonates: Mineralogy and Chemistry. *Rev Mineral* 11. Mineralogical Society Washington DC, pp 394
- Reeder RJ, Markgraf SA (1986) High-temperature crystal chemistry of dolomite. *Am Mineral* 71:769-776
- Ross SD (1972) Inorganic Infrared and Raman spectroscopy. McGraw-Hill, New York
- Ross NL, Reeder RJ (1992) High pressure structural study of dolomite and ankerite. *Am Mineral* 77:412-421
- Rousseau DL, Miller RE, Leroi GE (1968) Raman spectrum of crystalline sodium nitrate. *J Chem Phys* 48:3409-3413
- Rutt HN, Nicola JH (1974) Raman spectra of carbonates of calcite structure. *J Phys C* 7:4522-4528
- Salje E, Viswanathan K (1976) The phase diagram calcite-aragonite as derived from the crystallographic properties. *Contrib Mineral Petrol* 55:55-77
- Sakurai T, Sato T (1971) Temperature dependence of vibrational spectra in calcite by means of emissivity measurement. *Phys. Rev B* 4:583-591
- Schmahl WW, Salje E (1989) X-Ray diffraction study of the orientational order/disorder transition in NaNO_3 : evidence for order parameter coupling. *Phys Chem Minerals* 16:790-798
- Schroeder RA, Weir CE, Lippincott ER (1962) Lattice frequencies and rotational barriers for inorganic carbonates and nitrates from low-temperature infrared spectroscopy. *J Res Natl Bur Stand* 66A:407-434
- Shen TY, Mitra SS, Prask H, Trevino SF (1975) Order-disorder phenomenon in sodium nitrate studied by low frequency Raman scattering. *Phys Rev B* 12:4530-4533
- Vo-Than, Lacam A (1984) Experimental study of the elasticity of single crystalline calcite under high pressure (the calcite I-calcite II transition at 14.6 kbar). *Phys Earth Planet Inter* 34:195-203
- White WB (1974) The carbonate minerals. In: Farmer VC (ed) *The Infrared spectra of minerals*, Mineralogical Society, London, pp 87-110
- Yasaka H, Sakai A, Yagi T (1985) A central peak in the order-disorder phase transition of sodium nitrate. *J Phys Soc Japan* 54:3697-3700

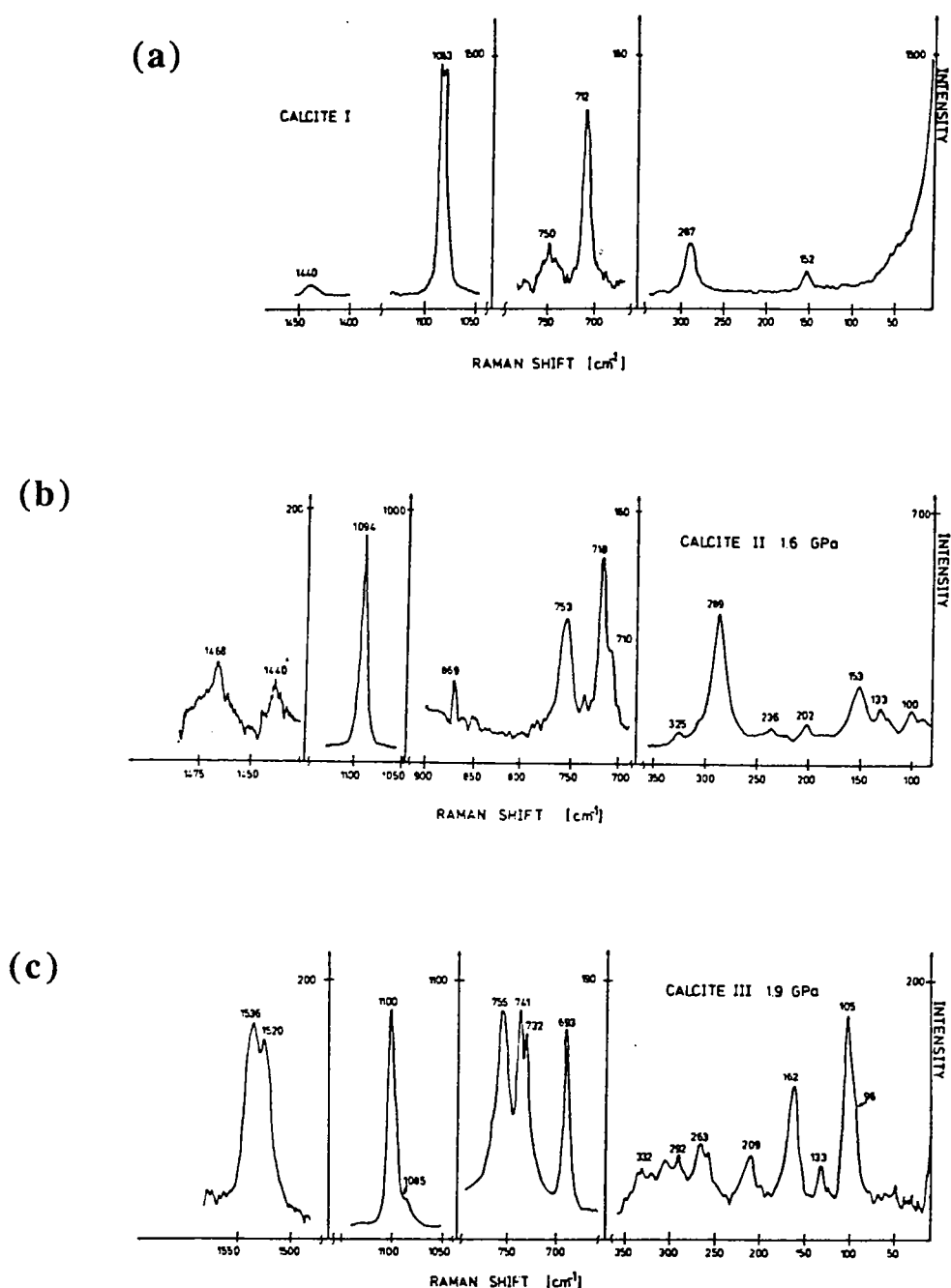


Figure V-1 : Spectres Raman des polymorphes de haute pression de la calcite.

(a) Spectre de la calcite-I à pression ambiante. Le pic à 750 cm^{-1} est dû au saphir. Le dédoublement apparent de la raie à 1083 cm^{-1} est dû à la saturation du signal.

(b) Spectre Raman de la calcite-II à 1,6-1,7 GPa.

(c) Spectre Raman de la calcite-III à 1,9 GPa. La raie à 753 cm^{-1} est due au saphir.

(d'après Gillet et al., 1988)

II . Commentaire

Cet article montre que l'aragonite, la magnésite et la dolomite ne subissent aucune transition de phase jusqu'à respectivement 30 GPa, 25 GPa et 23 GPa, à température ambiante. Par contre, la calcite se transforme successivement en calcite-II puis en calcite-III à 15 et 19 kbar (*Fong et Nicol*, 1971 ; *Gillet et al.*, 1988; *Liu et Mernagh*, 1990 ; voir aussi chapitre II, les polymorphes de CaCO_3). Des spectres typiques de ces différents polymorphes sont présentés figure V-1.

Depuis la publication de cet article, d'autres expériences ont été réalisées à Rennes. Ainsi, la magnésite a été comprimée jusqu'à 30 GPa, à température ambiante. Aucune transition de phase n'a été observée. En particulier, les transitions de phase observées à partir de données de rayons X par *Fiquet et al.* (1993) n'ont pas été confirmées par la spectroscopie Raman. Les variations des fréquences des modes Raman en fonction de la pression sont confirmées par ces nouvelles données (tab. V-1).

Tableau V-1 : Position des raies Raman à haute pression.

Pression (GPa)	E_g (cm^{-1})	E_g (cm^{-1})	$E_g(\nu_4)$ (cm^{-1})	$A_{1g}(\nu_1)$ (cm^{-1})
17	267	406	765	1136
24	278	425	773	1151
27	281	431	775	1154
30	289	444	780	1158

Pour l'aragonite, les transitions de phase displacives observées par *Vizgirda et Ahrens* (1982) n'ont pas été observées.

Les spectres Raman des carbonates ont été enregistrés à pression ambiante jusqu'à la température de décarbonatation, c'est-à-dire jusqu'à $\approx 800^\circ\text{C}$ pour la calcite, $\approx 700^\circ\text{C}$ pour la dolomite et $\approx 600^\circ\text{C}$ pour la magnésite. La décarbonatation est détectée dans le spectre par la disparition des bandes Raman les plus intenses. Pour l'aragonite, les raies Raman ont été suivies jusqu'à 450°C , température à laquelle la transformation en calcite est très rapide.

Les variations relatives de la fréquence des modes internes des groupements CO_3^{2-} dépend clairement moins de la pression et de la température que les modes de réseau, comme l'on déjà noté *Kraft et al.* (1991). Une telle observation peut être interprétée par le fait que les groupements CO_3^{2-} sont moins compressibles et moins dilatables que les polyèdres de calcium ou de magnésium, suggérant que la compression et la dilatation

macroscopiques sont en grande partie effectuées par les polyèdres Mg et Ca. Ce résultat est en partie confirmé par une étude expérimentale récente de la dolomite (*Ross et Reeder*, 1992). Leurs données X montrent que la réponse principale à l'augmentation de la pression est la compression des octaèdres MgO_6 ou CaO_6 . *Markgraf et Reeder* (1985) et *Reeder et Markgraf* (1986) ont montré par des études X à haute température de la calcite et de la dolomite qu'il y a une faible expansion des liaisons C-O et une dilatation significative de l'octaèdre métal-oxygène avec la température. Ces observations sont confirmées par les données à haute température.

Les variations des fréquences des modes Raman avec la pression (à température ambiante) et avec la température (à pression ambiante) obtenues à partir de ces différentes expériences permettent de calculer les paramètres anharmoniques comme cela est présenté dans les lignes suivantes.

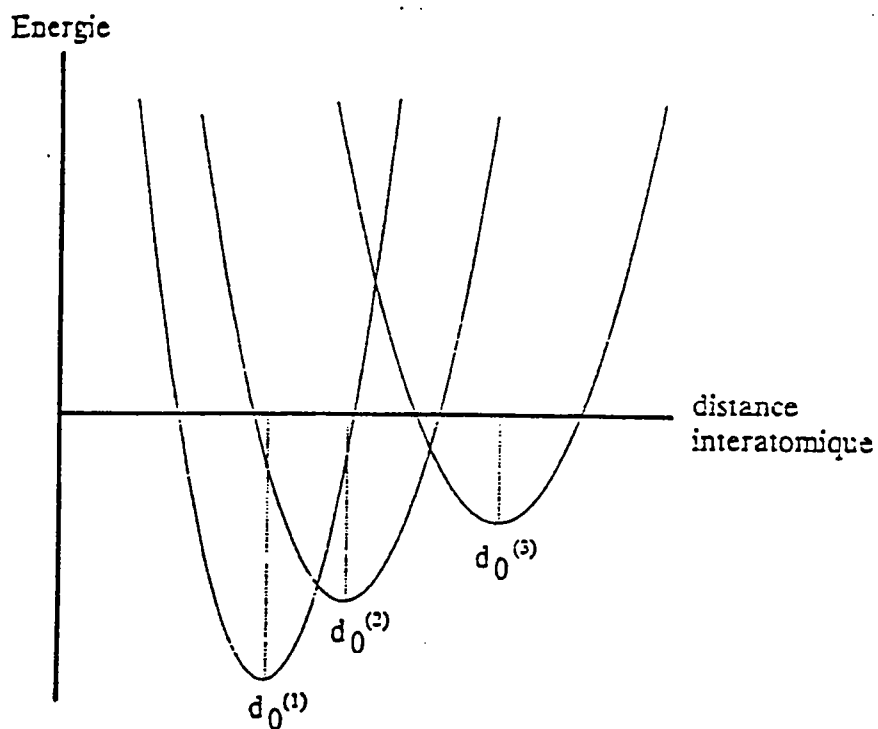


Figure V-2 : Approximation quasi-harmonique du potentiel d'une liaison chimique : à chaque température correspond un potentiel harmonique centré sur une position d'équilibre $d_0(T)$.

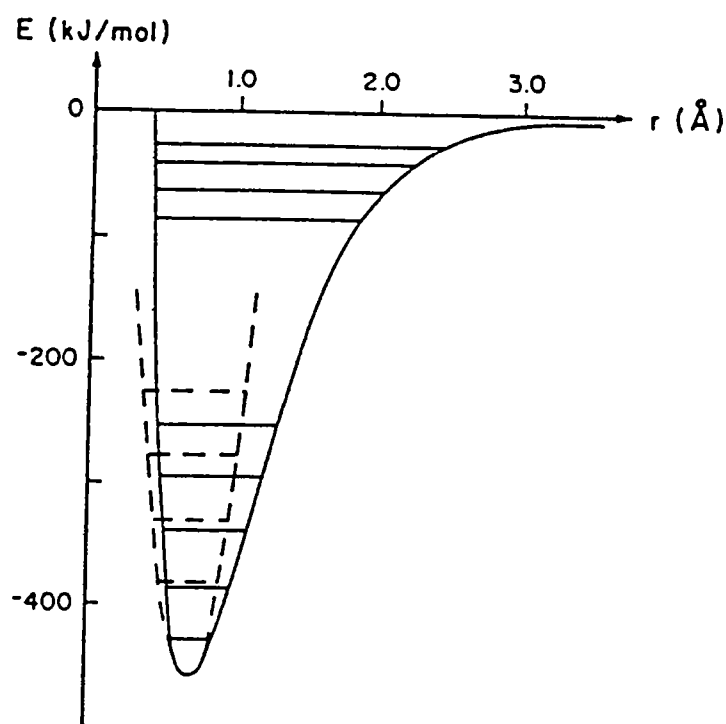


Figure V-3 : Potentiel anharmonique d'une liaison chimique. La courbe est dissymétrique et la distance d_0 croît avec l'énergie.

B. L'anharmonicité

Dans un solide constitué d'oscillateurs harmoniques, les fréquences des modes normaux ne sont modifiés ni par la pression, ni par la température. Seules les amplitudes de vibration sont modifiées. Le potentiel interatomique est alors une parabole centrée sur la position d'équilibre d_0 .

En réalité, un effet évident provient des changements de volume induits par la pression ou la température qui modifient la longueur des liaisons. D'un point de vue mathématique, ce phénomène peut être illustré par une succession de paraboles. A chaque température (ou pression) correspond une courbe dont la position du minimum est donné par la loi d'expansion thermique (ou d'incompressibilité) (fig. V-2). C'est l'approximation quasi-harmonique et les corrections qu'elle engendre par rapport au modèle harmonique sont qualifiées d'extrinsèques. Dans cette hypothèse, les grandeurs thermodynamiques à volume constant (C_V , S_V) se comportent de manière harmonique et C_V tend à haute température vers la limite de Dulong et Petit.

Mais il existe un autre effet de la pression ou de la température sur les liaisons chimiques qui entraîne une modification des fréquences indépendamment des longueurs de liaison. Ce phénomène est qualifié d'anharmonicité intrinsèque. Le potentiel des liaisons chimiques associé est anharmonique (fig. V-3) : l'énergie de la liaison chimique est nulle lorsque les atomes constitutifs sont totalement séparés les uns des autres, et comme l'intensité des forces répulsives varie plus rapidement avec la distance que celle des forces attractives, il en résulte une dissymétrie de la courbe de potentiel qui tend vers 0 pour les grandes valeurs de d (fig. V-3). Une des conséquences de l'anharmonicité est la dilatation thermique : la distance d'équilibre d_0 croît avec l'énergie.

I. Les paramètres de l'anharmonicité

Le changement de fréquence infinitésimal d'un mode propre de vibration $d\ln\nu$ lié à l'augmentation de la pression ou de la température peut s'exprimer par une combinaison d'effets indépendants :

$$\begin{aligned}d\ln\nu &= (\partial\ln\nu/\partial T)_P dT + (\partial\ln\nu/\partial P)_T dP \\&= (\partial\ln\nu/\partial T)_V dT + (\partial\ln\nu/\partial \ln\rho)_P d\ln\rho \\&= (\partial\ln\nu/\partial P)_V dP + (\partial\ln\nu/\partial \ln\rho)_T d\ln\rho\end{aligned}$$

où ρ est la densité du solide (Mamonne et Sharma, 1979 ; Samara et Peercy, 1981 ; Guyot, 1988 ; Gillet et al., 1989).

- $(\partial\ln\nu/\partial P)_T$ est la variation de la fréquence lorsque la pression augmente à température constante. C'est le paramètre obtenu à partir des expériences de spectroscopie Raman sous pression à température ambiante.

- $(\partial\ln\nu/\partial T)_P$ est la variation de la fréquence induite par l'augmentation de la température à pression constante. C'est le paramètre obtenu à partir des expériences de spectroscopie Raman à haute température et pression ambiante.

- $(\partial\ln\nu/\partial \ln\rho)_T$ est défini comme le paramètre de Grüneisen du mode propre γ_T . Il n'est pas possible de le mesurer directement, mais on peut montrer que $\gamma_T = K (\partial\ln\nu/\partial P)_T$.

- $(\partial\ln\nu/\partial \ln\rho)_P$ joue un rôle symétrique à γ_T . Il est semblable au paramètre d'Anderson-Grüneisen (Anderson, 1988). On peut le mesurer indirectement par $\gamma_P = -1/\alpha (\partial\ln\nu/\partial T)_P$.

- Les deux termes $(\partial\ln\nu/\partial P)_V$ et $(\partial\ln\nu/\partial T)_V$ sont des paramètres intrinsèquement anharmoniques. Ils correspondent à un changement de la fréquence de l'oscillateur indépendamment du volume. Il s'agit respectivement d'un effet direct de la pression et de la température sur la structure électronique de la liaison chimique. On utilisera par la suite f et a pour désigner respectivement $(\partial\ln\nu/\partial P)_V$ et $(\partial\ln\nu/\partial T)_V$ et on a, $f = (1/K) (\gamma_T - \gamma_P)$ et $a = \alpha (\gamma_T - \gamma_P)$.

Dans un cas harmonique, tous ces termes sont nuls : les fréquences ne varient ni avec la pression, ni avec la température. Il n'y a pas de dilatation thermique ni de compression des liaisons chimiques.

Dans l'approximation quasi-harmonique, les longueurs d'équilibre des liaisons peuvent varier, mais les fréquences ne sont affectées que par un changement de volume :

$$\begin{aligned} a &= f = 0 \\ (\partial \ln v / \partial \ln \rho)_P &= (\partial \ln v / \partial \ln \rho)_T = \gamma \\ \text{c'est-à-dire, } -1/\alpha (\partial \ln v / \partial T)_P &= K (\partial \ln v / \partial P)_T \end{aligned}$$

Dans le cas général, aucun des termes n'est nul. L'anharmonicité intrinsèque est donnée par les termes :

$$\begin{aligned} &(\partial \ln v / \partial P)_V \text{ et } (\partial \ln v / \partial T)_V \\ \text{c'est-à-dire } f &= (1/K) (\gamma_T - \gamma_P) \text{ et } a = \alpha (\gamma_T - \gamma_P) \end{aligned}$$

(Guyot, 1988 ; Gillet *et al.*, 1989 ; Fiquet *et al.*, 1992)

II. Mesure de l'anharmonicité intrinsèque

L'approximation quasi-harmonique implique la relation :

$$(\partial \ln v / \partial \ln \rho)_P = (\partial \ln v / \partial \ln \rho)_T = \gamma$$

qui signifie que les fréquences de vibration ne sont affectées par la température ou par la pression que par le biais d'un changement de volume. Mesurer l'écart à cette relation revient à mesurer l'anharmonicité intrinsèque.

Les paramètres de Grüneisen sont obtenus à partir de l'enregistrement de spectres vibrationnels sous pression ou sous température. Les deux types d'expériences sont indispensables pour accéder à l'anharmonicité vraie, mesurée par a et f . Dans le chapitre suivant ou paragraphe suivant, nous verrons que le paramètre $a_i = (\partial \ln v_i / \partial T)_V$ est introduit dans les calculs de modélisation vibrationnelle, afin de prendre en compte les effets de l'anharmonicité à haute température.

Ce paramètre est calculé à partir de la relation:

$$a_i = \alpha (\gamma_{iT} - \gamma_{iP})$$

Ce paramètre est aisément calculé pour un mode donné dès lors que l'on dispose des deux paramètres de Grüneisen γ_{iT} et γ_{iP} .

III. Résultats

Les valeurs des paramètres γ_{iT} , γ_{iP} et a_i sont données dans le tableau 4 de l'article précédent. Pour les quatre carbonates étudiés (calcite, dolomite, aragonite et magnésite), leurs valeurs absolues sont faibles (proche de 0) pour les modes internes des groupements CO_3^{2-} , et élevées pour les modes de réseau comme l'ont aussi observé Kraft et al. (1991). Une telle différence entre les modes internes et les modes de réseau a aussi été observée dans d'autres minéraux (Gillet et al., 1989 ; 1991 ; 1992 ; Fiquet et al., 1992). Tout le comportement anharmonique des carbonates est dû aux modes de réseau, i.e. aux degrés de liberté des vibrations impliquant les liaisons Mg-O et Ca-O, plutôt qu'aux vibrations internes des groupements CO_3^{2-} .

Les paramètres a_i des modes de libration et de translation sont plus élevés dans la calcite que dans la magnésite, la dolomite ayant un comportement intermédiaire, indiquant une anharmonicité plus importante dans la calcite, en accord avec les données discutées dans l'article précédent.

Chapitre VI

Discussion

Chapitre VI : Discussion

Dans la terre profonde (manteau et noyau), il existe du carbone pour rendre compte des abondances universelles sur la terre (*Anders et Owen, 1977*). Si ce carbone est dans le manteau, il peut s'y trouver essentiellement sous quatre formes différentes (voir aussi chapitre I) :

- sous forme de carbonate
- en tant que phase fluide de type CO_2 ou CH_4
- dans les silicates, C^{4+} se substituant à Si^{4+} pour former des espèces telles que Mg_2CO_4 par exemple
- sous forme de carbone pur (graphite ou diamant).

Après un bref rappel des résultats expérimentaux obtenus et une comparaison de ceux-ci avec des données de plus basses pression et température, les conséquences de la stabilité des carbonates, et de la magnésite plus particulièrement, dans le manteau seront abordées.

A. Résultats essentiels

L'étude des carbonates à haute pression et à haute température par spectroscopie Raman, nous a permis de montrer que la calcite se transforme successivement en ses différents polymorphes (calcite-I, calcite-II, calcite-III) avec l'augmentation de la pression, contrairement à la dolomite, à l'aragonite et à la magnésite qui ne présentent aucune transition de phase. Avec l'augmentation de la température, aucune transition de phase n'a été observée. Il semble que Mg stabilise la structure des carbonates. En effet, il semble inhiber la rotation des groupements CO_3^{2-} qui est responsable des mouvements qui accompagnent les transitions de phase observées dans la calcite à la fois à haute pression et haute température.

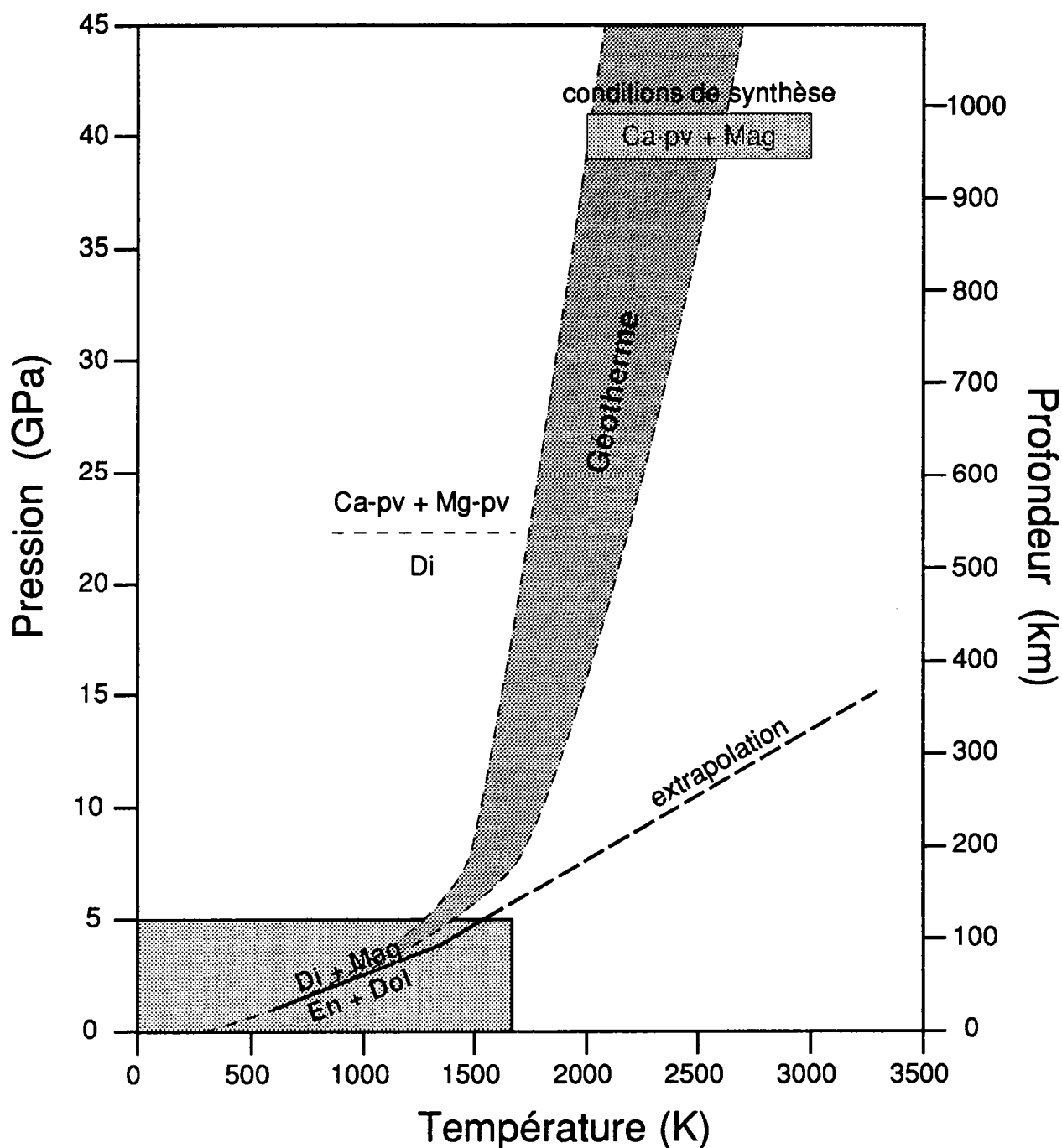


Figure VI-1 : Courbe expérimentale de la réaction diopside + magnésite = enstatite + dolomite jusqu'à 5 GPa et 1600 K obtenue par Brey et al. (1983). Cette courbe a été extrapolée à haute pression et haute température. Dans nos synthèses expérimentales, nous obtenons de la pérovskite calcique et de la magnésite (Ca-pv + Mag). Nous n'observons jamais de diopside car il se dissocie en pérovskite calcique (Ca-pv) et en pérovskite magnésienne (Mg-pv) (Mao et al., 1977). Un géotherme est également représenté.

D'autre part, les expériences de pétrologie expérimentale montrent que les carbonates sont stables le long d'un géotherme de type continental et même le long d'un géotherme de type océanique (voir chapitre I), et qu'ils peuvent survivre à la subduction et être emportés dans le manteau (*Huang et al.*, 1980). Il se pourrait donc que le carbone dans le manteau se trouve piégé sous forme de carbonate. Les données disponibles ne concernant pour la plupart que des conditions de pression et de température de la croûte et de la partie supérieure du manteau, nous avons étendu le domaine d'étude jusqu'aux conditions de pression et de température du manteau inférieur.

L'étude par microscopie électronique en transmission de produits trempés issus de synthèses expérimentales à haute pression et haute température (40 GPa et 2000-3000 K) montre que la dolomite se dissocie en MgCO_3 et CaCO_3 ayant respectivement une structure magnésite et calcite-I dans les conditions d'observation. Ce résultat n'est pas interprétable à partir des diagrammes de phase de basse pression / basse température comme celui d'*Irving et Wyllie* (1975). Une étude du système MgO-CaO-CO_2 dans des conditions intermédiaires est nécessaire pour intégrer toutes les observations dans un schéma global. Dans les échantillons constitués d'un mélange carbonate / silicate équimolaire, nous avons observé que, dans les conditions de synthèse, un échange de cations Ca / Mg entre les carbonates et les silicates s'effectue, Ca rentrant préférentiellement dans le réseau du silicate et Mg dans celui du carbonate. Ces échanges s'illustrent parfaitement par la formation de pérovskite calcique et de magnésite à partir d'enstatite et de dolomite. A partir des mêmes produits (enstatite et dolomite), *Brey et al.* (1983) ont observé, à plus basses pression et température (20-50 kb et 800-1300°C), la formation de diopside et de magnésite (fig. VI-1). En extrapolant leur courbe de réaction à haute pression et haute température, les conditions de pression et de température de nos expériences se situent dans le champ de stabilité "diopside + magnésite" (fig. VI-1). Nous n'observons jamais de diopside en accord avec les données de *Mao et al.* (1977) qui observent à partir de diopside la formation à 217 et 421 kbar d'une pérovskite magnésienne et d'une pérovskite calcique. De plus, à 20 GPa, nous observons une phase de type grenat de structure cubique très riche en calcium ($\text{Ca}/(\text{Ca} + \text{Mg} + \text{Fe}) > 0,5$). Cette phase pouvant contenir du carbone, une analyse des éléments légers est nécessaire pour permettre une interprétation de cette phase. D'autre part, nous avons observé dans l'échantillon composé au départ d'olivine et de dolomite, des intercroissances de magnésite et de magnésiowüstite suggérant que les deux phases sont mutuellement solubles à haute pression et haute température.

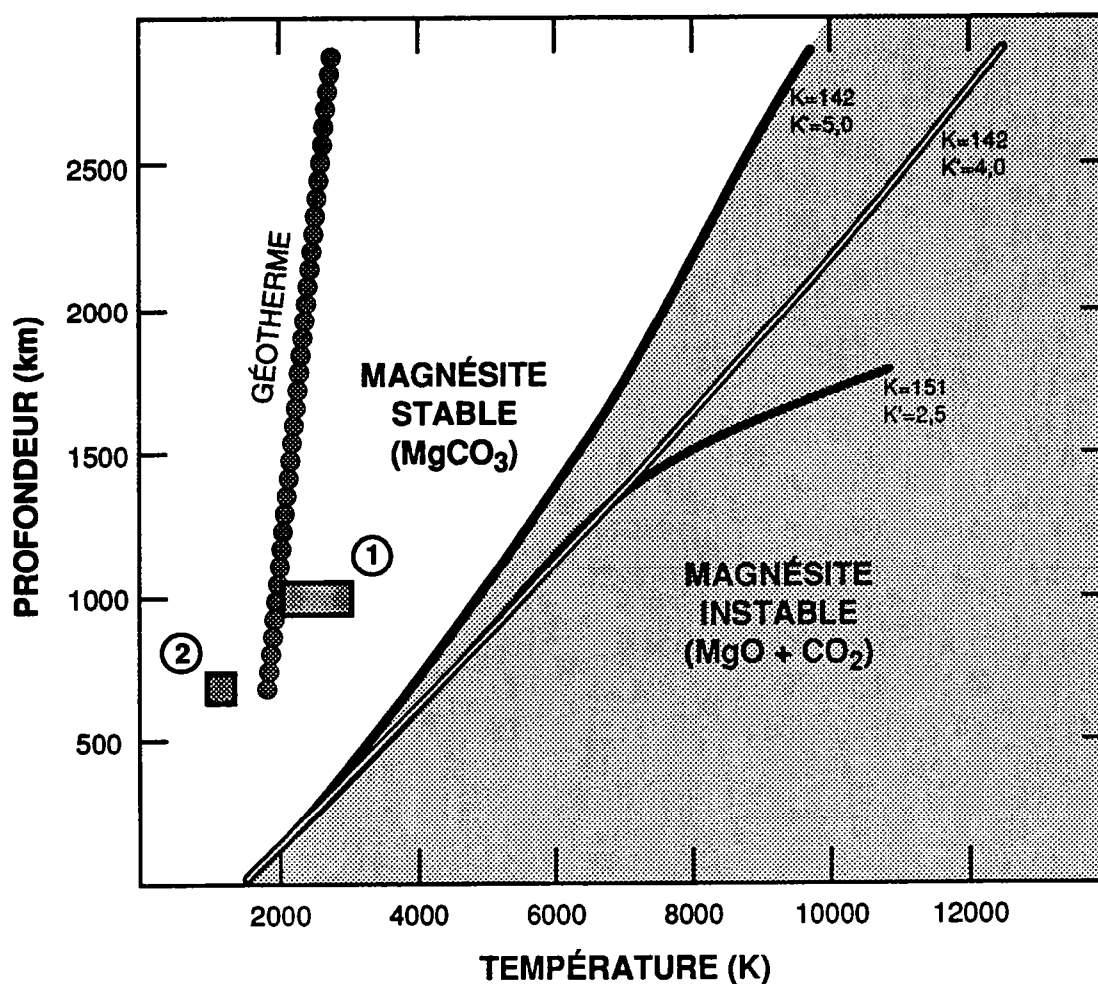


Figure VI-2 : Courbe de décarbonatation de la magnésite calculée en fonction de différents coefficients d'incompressibilité (K) et de leur dérivée (K') (Redfern et al., 1993). (1) position des conditions de pression et de température de synthèse des différents échantillons étudiés dans ce travail. (2) conditions de pression et de température dans lesquelles le spectre de la figure VI-3 a été enregistré (26 GPa et environ 1100 K).

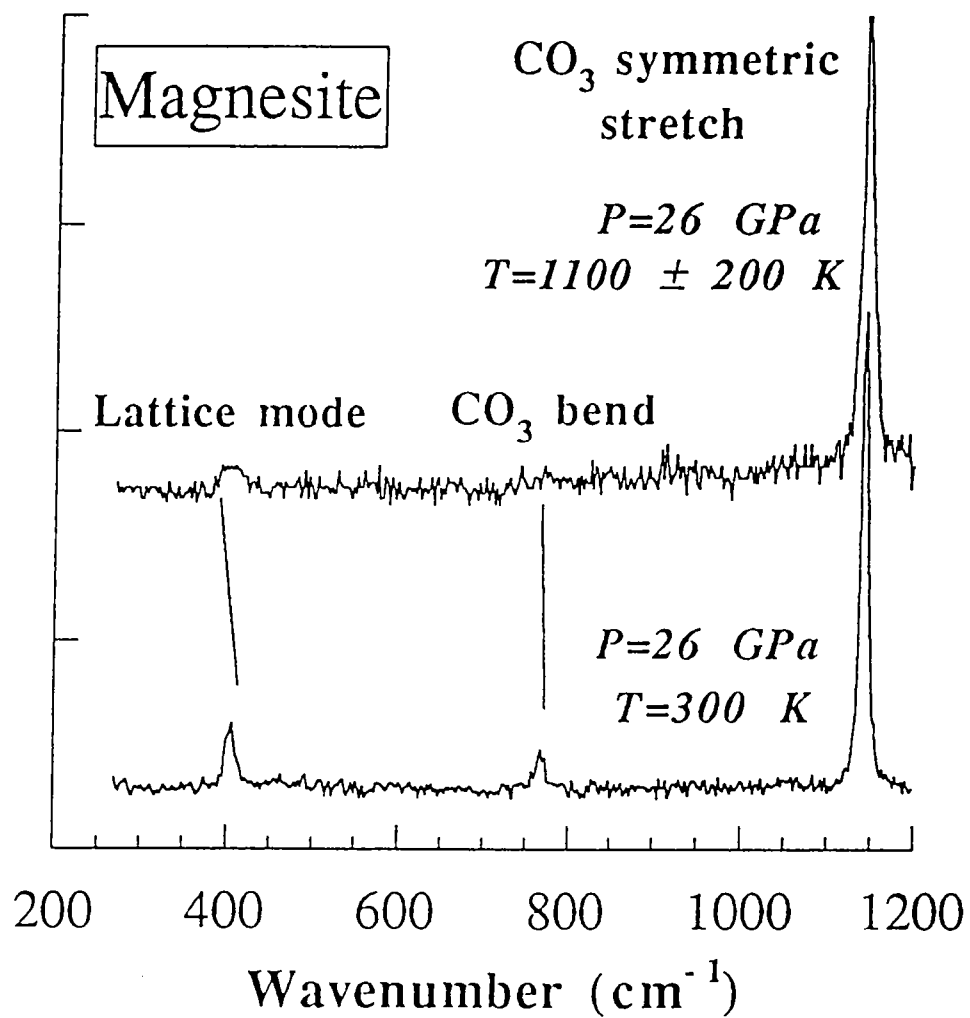


Figure VI-3 : Spectre Raman de la magnésite à 26 GPa et environ 1100 K, et à 26 GPa et 300 K.

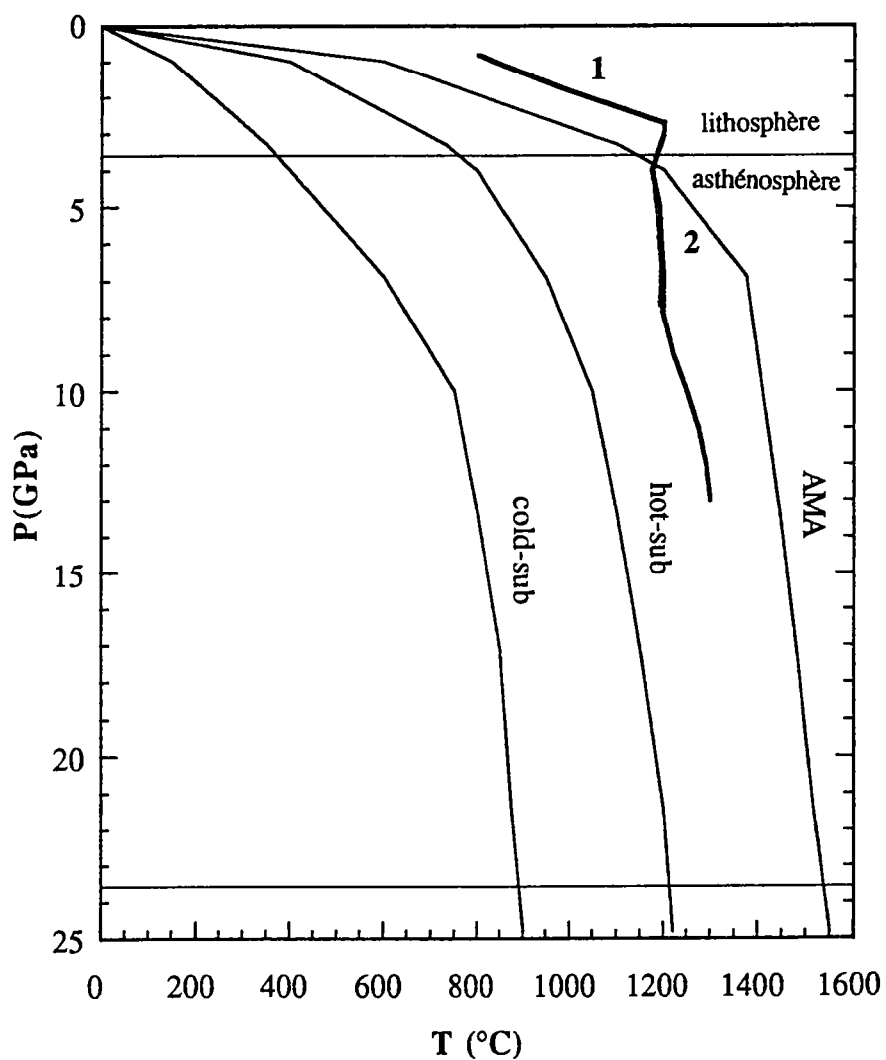


Figure VI-4 : Positionnement des courbes de réaction (1) enstatite + dolomite \longleftrightarrow forstérite + diopside + CO_2 et (2) du solidus d'une péridotite + CO_2 + H_2O par rapport à différents géothermes : subduction d'une plaque froide (cold-sub), subduction d'une plaque chaude (hot-sub) et géotherme mantellique moyen (AMA).

Dans toutes ces synthèses, aucune observation directe de décarbonatation n'est observée, MgO et CaO n'ayant jamais été reconnus dans ces échantillons. De plus, les réactions de décarbonatation / recarbonatation rapide sont écartés vu les températures de décarbonatation estimées par le calcul (plus de 4000°C à 40 GPa) (*Martinez, 1993 ; Redfern et al., 1993*). Dans ces expériences, les phénomènes de fusion sont aussi écartés car aucune évidence texturale de la présence d'un liquide n'a été observée.

D'autres auteurs ont également étudié la stabilité des carbonates à haute pression et haute température, comme *Kraft et al. (1991)* qui ont montré que l'aragonite est stable à 40 GPa et 2000 K dans les conditions de pression et de température du manteau. Ils ont également observé la stabilité de la dolomite entre 28 GPa à 300 K et 14 GPa à 800 K. Des calculs récents à partir de données de compressibilité et de dilatation thermique de la magnésite montrent que la magnésite est stable le long d'un géotherme dans la totalité du manteau terrestre (fig. VI-2) (*Redfern et al., 1993*). Dans le cadre de ce travail, nous avons chauffé de la magnésite dans une cellule à enclumes de diamant portée à 26 GPa par laser de puissance infrarouge (laser CO₂) jusqu'à environ 1100 K, selon la méthode employée pour réaliser les synthèses expérimentales. Ce dispositif, placé sous un microspectromètre Raman, nous a permis d'enregistrer des spectres simultanément à haute pression et haute température. Ces spectres sont présentés figure VI-3. Ils montrent clairement que la magnésite reste stable dans sa structure de basse pression / basse température et qu'aucune décarbonatation ne se produit. Dès lors, MgCO₃ peut garder sa structure magnésite dans les conditions du manteau profond, mais aussi dans les conditions de pression et de température atteintes dans les plaques lithosphériques en subduction (fig. VI-4).

L'ensemble de ces données nous conduit à penser que les carbonates sont de potentielles phases hôtes du carbone dans le manteau terrestre, soit sous forme de phase distincte, soit sous forme d'une solution solide de type MO-MCO₃. Le carbonate stable en présence de silicates dans les conditions du manteau inférieur serait un carbonate magnésien plutôt qu'un carbonate calcique ou dolomitique qui garderait sa structure de basse pression / basse température.



B. Conséquences de la stabilité des carbonates

Le présence de carbone dans le manteau sous forme d'une phase carbonate ou carbonatée a des conséquences que nous allons discuter sur le cycle du carbone, sur le stockage du carbone primitif dans le manteau, sur la fugacité d'oxygène dans le manteau et sur la genèse de magmas. Enfin, les implications de l'existence de carbone dans le noyau terrestre sur le cycle du carbone seront examinées.

I. Le cycle du carbone

Le stockage du carbone mantellique dans les carbonates affecte la durée du cycle interne du carbone. En effet, les temps de résidence du carbone proposés par le modèle de *Javoy et al.* (1982), $\tau = 1.10^9$ ans, sont considérablement rallongés par l'existence de carbonate parce que les carbonates sont des phases solides non volatiles qui peuvent être primaires dans le manteau. Le temps de résidence est alors égal à l'âge de la terre pour une partie du carbone.

Les carbonates sont stables dans les conditions mantelliques. Comme ils peuvent survivre au processus de décarbonatation lors de la subduction (fig. VI-4) (*Huang et al.*, 1980), ils peuvent retourner dans le manteau et ainsi le réalimenter en carbone. De tous les carbonates arrivant dans la zone de subduction, seule une partie sera emportée dans le manteau, ce qui représente une quantité de carbonates subductés d'environ 6.10^{12} moles par an provenant de sédiments carbonatés (*Berner et al.*, 1983) et $(2-3)10^{12}$ moles par an de carbonates d'origine hydrothermale contenus dans le plancher océanique (*Staudigel et al.*, 1989). Le reste servira à la formation du prisme d'accrétion. De l'ensemble des carbonates arrivant dans le manteau, une partie sera effectivement recyclée dans le manteau profond, alors que le reste décarbonatera et formera un fluide pouvant contribuer à la métasomatose de la base de la croûte ou être inclus dans des gaz volcaniques. La quantité de matériel recyclé est fonction de la vitesse de plongement de la plaque subductée. Lorsque la vitesse de plongement de la plaque subductée, plus les isothermes de la plaque plongeante sont profonds (*Staudigel et King*, 1992), et plus la quantité de carbonates recyclés est importante. Ainsi, la quantité de carbonates recyclés par rapport à la quantité arrivant dans le manteau est augmentée par la croissance de la vitesse de plongement de la plaque subductée.

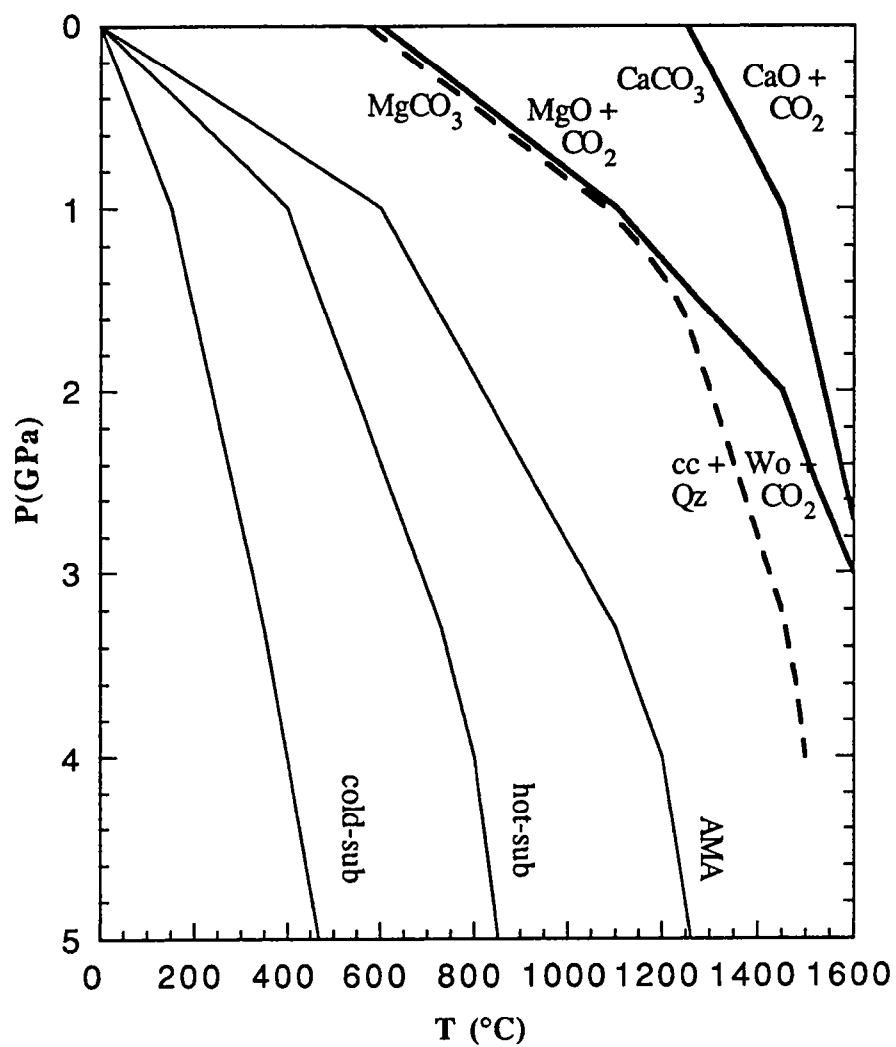


Figure VI-5 : Positionnement de quelques courbes de réaction par rapport à différents géothermes (voir figure VI-4). cc : calcite ; Qz : quartz ; Wo : wollastonite

La subduction emporte donc des carbonates dans le manteau terrestre. Certaines plaques subductées pouvant atteindre la profondeur d'au moins 800 km (*Spakman et al.*, 1993), même si le géotherme se trouve dans certains cas proche de la courbe de décarbonatation lorsque les carbonates sont en présence de silicates (fig. VI-5), les carbonates sont stables et ils seront emportés par la plaque subductée jusque dans le manteau inférieur. Du carbone peut donc retourner dans le manteau inférieur par la subduction. Une des conséquences de ce mécanisme de recyclage est qu'il paraît alors très difficile de considérer un manteau inférieur chimiquement isolé non seulement du manteau supérieur par la zone de transition à 670 km, mais aussi du cycle externe de la terre. Le carbone peut ainsi réalimenter le manteau terrestre inférieur qui comportera alors également une signature isotopique de surface.

Le cycle du carbone au cours de l'histoire de la terre

Le recyclage de carbonates dans le manteau n'a pu être effectif au cours de l'histoire de la terre, qu'à partir du moment où les deux conditions suivantes étaient réunies :

- (1) les carbonates se forment dans l'océan primitif
- (2) la subduction est un phénomène actif.

Les carbonates sont formés par deux processus : soit par précipitation chimique, soit par précipitation effectuée par des organismes vivants. Le premier processus nous renseigne peu sur l'âge du début de la précipitation de carbonates dans l'océan primitif. Par contre, le deuxième processus est directement lié à l'apparition de la vie. En effet, ce sont les organismes vivants qui en précipitant les ions hydrogénocarbonates de l'eau forment de la calcite ou de l'aragonite principalement. Les premières traces de vie sont des stromatolites que l'on interprète comme le résultat de l'activité de cyanophycées par analogie avec les dépôts calcaires précipités autour des filaments des algues bleues actuelles. Ces témoignages d'activité biologique et de formation de carbonates ont été découverts dans l'Ouest de l'Australie (groupes de Warrawoona et de Fortescue) et sont datés de -3,5 et -2,8 milliards d'années respectivement, ce qui nous donne un âge minimum pour la précipitation des carbonates dans l'océan primitif.

Quant à la subduction, il semble qu'elle existait déjà à l'Archéen (*McCulloch*, 1993), mais comme le gradient géothermique était plus important et d'une manière générale la terre plus chaude, le mouvement des plaques était plus rapide. On pense que le recyclage était effectif, mais que les plaques subductées étaient dissociées dans les 200 premiers km du manteau supérieur (*McCulloch*, 1993). Le temps de vie de la plaque recyclée était inférieur à 10^8 ans à l'Archéen, tandis qu'il est supérieur à 10^9 ans de nos jours (*McCulloch*, 1993).

Le recyclage de carbonates par la subduction est donc effectif depuis au moins 3,8 milliards d'années. Comme la terre était plus chaude à l'Archéen, le recyclage ne réalimentait que le manteau supérieur (voir discussion précédente). Le manteau inférieur n'a été réalimenté par la subduction que plus tardivement dans l'histoire de la terre. Ceci a des conséquences sur l'oxydo-réduction du manteau dont nous discuterons ultérieurement.

II. Formation de la terre et stockage du carbone primitif

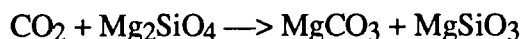
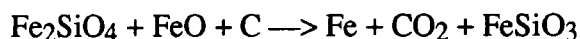
Lors de la formation de la terre, le carbone a pu être piégé dans une phase solide (carbonates ou solution solide de type MO-MCO₃). Dès lors, au moment du dégazage au cours des 50 premiers millions d'années de l'histoire de la terre (cf chapitre I), deux alternatives sont possibles :

(1) soit la phase solide n'était pas stable compte-tenu des conditions de pression et de température régnant à cette époque,

(2) soit les carbonates ou leurs solutions solides avec les oxydes ont stabilisé le carbone dans le manteau en empêchant son dégazage.

La première hypothèse a pour conséquence une teneur en CO₂ de l'atmosphère primitive très élevée, et l'absence de carbonates primaires dans le manteau terrestre. Ce modèle nécessite alors, depuis le dégazage, le recyclage de l'excès de carbone dans le manteau par la subduction.

A l'inverse, la deuxième hypothèse, implique l'existence de carbonates primaires dans le manteau. Ces carbonates peuvent s'être formés à partir de CO₂ qui provient de réactions du carbone primordial ou de CO avec des olivines riches en fer ou avec FeO. Ces réactions libèrent du fer qui forme le noyau et du CO₂ qui réagit avec les silicates du manteau primitif pour former de la magnésite. Ces réactions pourraient s'écrire par exemple :

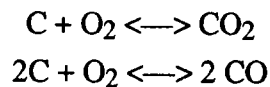


Les carbonates ont alors retenu une grande partie du carbone dans le manteau au moment du dégazage. De ce fait l'atmosphère n'a pas été enrichie de manière considérable en CO₂. Le recyclage du carbone dans le manteau par la subduction est tout de même indispensable pour équilibrer le dégazage du manteau. Les résultats obtenus sur la magnésite (Redfern *et al.*, 1993) montrent que ce schéma est possible car la magnésite est stable dans un large intervalle pression / température.

III. La fugacité d'oxygène

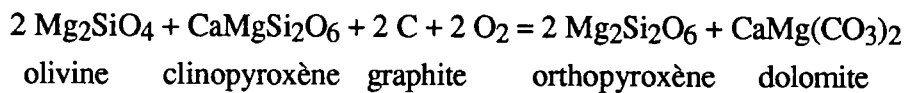
La présence de carbonates dans le manteau implique l'existence d'un manteau oxydé, tandis que les phases graphite ou diamant ne sont stables que dans un manteau réduit. La présence de diamant dans les laves kimberlitiques et la rareté d'inclusions de carbonate dans les xénolites mantelliques, suggèrent que le manteau est principalement réduit. Mais ce n'est pas aussi simple. L'absence d'évidences de carbonates dans le manteau peut n'être qu'un artefact lié à la décarbonatation rapide des carbonates lors de la décompression (Canil, 1990), tandis que les diamants restent stables. La présence de diamant dans le manteau ne refléterait alors que l'hétérogénéité du milieu. Toutefois, Wood *et al.* (1990) ont montré que le carbone natif (diamant) des xénolites profonds contenant du grenat et des kimberlites ne nécessite pas des conditions réductrices. L'état redox du manteau est sujet à débat, et la seule certitude est qu'il est variable à l'échelle du manteau (e.g. Balhaus, 1993).

Actuellement, plusieurs équilibres contrôlent la fugacité d'oxygène dans le manteau. En général, on pense qu'à faibles pressions, les équilibres entre CO, CO₂ et le carbone tamponnent fO₂ par les équilibres suivant (appelés CCO) :

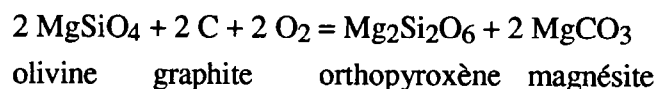


où le carbone est présent sous forme graphite ou diamant.

A plus grandes profondeurs, d'autres équilibres interviennent. Par exemple, Blundy *et al.* (1991) montrent que des équilibres carbonates / graphite ou carbonate / diamant tamponnent la fugacité d'oxygène dans les parties plus profondes de manteau selon les équilibres suivants :

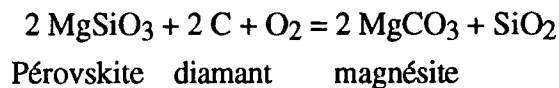


et



Ces équilibres sont appelés respectivement GEDOD et EMOG (les équivalents avec du diamant sont appelés DEDOD et EMOD respectivement).

Comme les carbonates sont stables, ils peuvent être impliqués dans des équilibres contrôlant la fugacité d'oxygène. Dans le manteau inférieur, la magnésite pourrait également contrôler la fugacité d'oxygène. Un des équilibres possibles serait par exemple:



L'évolution de l'état redox au cours des temps géologiques a des conséquences sur la composition de l'atmosphère (*Kasting et al.*, 1993). Si l'état redox du manteau a changé au cours du temps, l'atmosphère archéenne devait être réduite et l'hydrogène devait s'échapper à grande vitesse de l'atmosphère terrestre. Ce changement de l'état d'oxydoréduction peut s'expliquer par des modèles de subduction. En effet, dans les premiers âges de l'histoire de la terre, la subduction ne recyclait du matériel que dans le manteau supérieur (*McCulloch*, 1993). Ce n'est qu'au cours des temps géologiques que la subduction est devenue effective dans le manteau inférieur. A l'inverse, si l'état redox du manteau est resté constant, alors l'atmosphère devait être oxydée à l'Archéen.

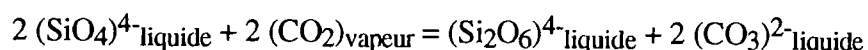
Nos données montrent que les carbonates ont dû être subductés dans le manteau inférieur contribuant au changement de l'état d'oxydoréduction de la totalité du manteau. Ainsi, l'atmosphère archéenne devait être plutôt réduite qu'oxydée.

IV. Carbonates et magmas

Les carbonates sont stables dans le manteau terrestre, ils peuvent donc être présents dans les lieux où s'effectuent la fusion du manteau et la formation de magmas. Leur présence modifie la composition du liquide formé. D'une manière générale, contrairement à H₂O, la présence de CO₂ lors de la fusion d'une péridotite a pour effet la diminution de la teneur en SiO₂ du magma formé. La présence de carbonate au niveau de la source de certains magmas pourrait ainsi expliquer leur degré de sous-saturation en silice, et former des liquides initiaux issus du manteau de composition carbonatitique (*Bailey, 1989*). Les carbonates peuvent participer également à la formation des magmas kimberlitiques. En effet, les liquides kimberlitiques peuvent être formés par la fusion d'un niveau de la zone de transition composé de pyrolite asthénosphérique et d'ancienne croûte océanique subductée et accumulée à ce niveau, contenant des sédiments pélagiques (donc des carbonates) ainsi que H₂O et CO₂ (pouvant provenir des carbonates) (*Ringwood et al., 1992*).

Les carbonates ou le CO₂ issu de la décarbonatation des carbonates sont dissous partiellement dans les liquides silicatés sous forme d'ions CO₃²⁻ (*Stolper et Holloway, 1988 ; Rai et al., 1983 ; Pan et al., 1991 ; Eggler, 1976 ; Brey et Green, 1976*). La solubilité de CO₂ dans les magmas silicatés augmente avec la pression (*Mysen et al., 1975 ; Brey et Green, 1976*), diminue (*Rai et al., 1983*), augmente (*Mysen et al., 1975*) ou reste constante (*Pan et al., 1991*) avec l'augmentation de la température. Par ailleurs, *Mysen et al. (1975)* ont déterminé que la solubilité de CO₂ augmente avec le degré de sous-saturation en silice du liquide et que la présence de H₂O favorise la solubilité de CO₂. La quantité de CO₂ dissoute dans des magmas mafiques et ultra-mafiques varie avec la profondeur et peut atteindre 40% en poids à 2,2-2,3 GPa (80 km environ) (*Wyllie et Huang, 1976*).

De plus, la formation de CO₃²⁻ dans les liquides silicatés à partir de la réaction



tend à polymériser les liquides (*Eggler, 1976 ; Eggler et Rosenhauer, 1978 ; Mysen et al., 1975*).

La genèse des carbonatites est encore largement discutée, à savoir si elles sont le produit de magmas carbonatitiques primaires issus de la fusion de péridotites mantelliques ou si elles sont formées par exsolution d'un liquide immiscible. Pour l'instant, aucune des deux hypothèses n'est à exclure. Ce travail montre toutefois que des

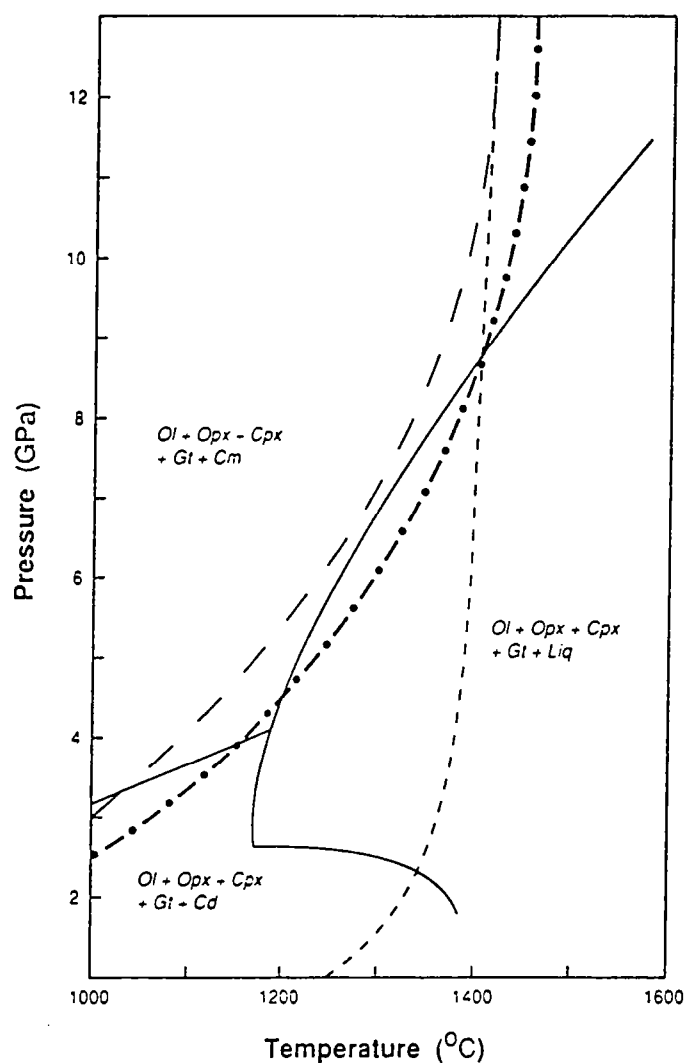


Figure VI-6 : Relations de phase dans le système $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CO}_2$. Le géotherme actuel continental (traits pointillés longs) et le géotherme des rides océaniques (traits pointillés courts) sont représentés. Le trait alternant points et pointillés est un géotherme archéen possible pouvant produire des magmas komatiitiques à partir d'un manteau essentiellement anhydre et contenant de la magnésite. Ol : olivine ; Opx : orthopyroxène ; Cpx : clinopyroxène ; Gt : grenat ; Cm : magnésite ; Cd : dolomite ; Liq : liquide (d'après Edwards, 1992)

carbonates peuvent exister dans le manteau. Lors de la fusion, ces carbonates seront soit dissous dans les liquides silicatés, soit pourront former une phase liquide carbonatitique contenant peu de silicates dissous si on envisage que des zones mantelliques sont enrichies en carbonate. La présence de CO₂ issu de la décarbonatation rapide d'une partie des carbonates lors de la décompression peut contribuer au caractère explosif lors de la mise en place de magmas carbonatitiques ou kimberlitiques.

Le rôle des carbonates dans la genèse des komatiites a pu être déterminant. En effet, on peut expliquer la formation d'un magma komatiitique riche en magnésium à partir d'une lherzolite à grenat contenant de la magnésite fondant dans des conditions anhydres (fig. VI-6) (*Edwards*, 1992). C'est le dégazage de CO₂ du liquide qui produit ces laves très riches en Mg. La température et la profondeur en général admises pour la formation de telles roches ne sont alors plus nécessaires pour expliquer leur genèse.

V. Le noyau (de 2900 à 6370 km)

Les carbonates ou leurs solutions solides avec des oxydes sont stables dans le manteau terrestre. Mais il pourrait aussi y avoir du carbone dans le noyau. *Wood* (1993) montre que la présence d'une très faible quantité de carbone dans le noyau permettrait de stabiliser du carbure de fer Fe₃C, et le carbone pourrait alors être un des éléments léger du noyau avec le soufre. *Wood* estime qu'une quantité de l'ordre de 0,3% en poids serait suffisante pour stabiliser les carbures. En considérant que le noyau contient dans toute sa masse 0,3% de carbone, et en prenant une masse volumique du noyau égale à 12,85.10³ kg.m⁻³, cela représenterait 7.10²⁴ g de carbone dans le noyau. Cette valeur calculée est une valeur minimale car en réalité, la densité du noyau externe est de 12,85.10³ kg.m⁻³, celle de la graine de 13,35.10³ kg.m⁻³, et de plus la quantité de carbone dans le noyau interne pourrait atteindre 6,7% (*Wood*, 1993). Par rapport aux valeurs de *Javoy et al.* (1982), la quantité de carbone calculée dans le noyau représente plus de 10 fois la contenance de la totalité du manteau. Même si les données de *Javoy et al.* (1982) ne sont qu'une estimation, on pourrait envisager que tout le carbone manquant dans le cycle externe est piégé dans le noyau. Dans un manteau dans lequel des échanges de matière sont possibles entre le manteau supérieur et le manteau inférieur (*Ringwood*, 1991 ; *Hofmann et White*, 1982), le carbone transite entre le cycle externe et le noyau par le manteau. Les carbonates pourraient alors constituer le véhicule du carbone dans une grande partie du manteau, en assurant les échanges entre la surface et la profondeur. Par contre, si le manteau supérieur et le manteau inférieur sont isolés l'un de l'autre par la zone de transition interdisant les échanges de matière (*DePaolo et Wasserburg*, 1976 et 1979 ; *Jacobsen et Wasserburg*, 1981 ; *Anderson*, 1982), on pourrait envisager

l'existence de deux cycles du carbone totalement découplés. Dans le cycle interne profond comprenant le manteau inférieur et le noyau, il n'existerait alors que du carbone primaire. Ce carbone se trouverait dans le manteau inférieur sous forme de carbonate, et dans le noyau sous forme de carbure de fer. Les carbonates pourraient alors tamponner la fugacité d'oxygène dans le manteau inférieur (voir paragraphe précédent). Le second cycle comprenant le cycle externe et le manteau supérieur serait alors composé essentiellement de carbone recyclé sous forme de carbonates et d'une faible quantité de carbonates primaires. La quantité de carbonates primaires aurait tendance à décroître au cours du temps au profit des carbonates secondaires. Ce cycle implique que le CO₂ contenu dans l'atmosphère ne serait presque qu'exclusivement du CO₂ provenant du manteau supérieur et recyclé au cours des temps géologiques.

Conclusion

Conclusion

Cette étude montre que les carbonates sont stables dans les conditions pression / température du manteau inférieur de la terre. Le carbonate stable en présence de silicates mantelliques (olivine et enstatite) est un carbonate magnésien de type magnésite. Il semblerait que ce carbonate garde sa structure de basse pression basse température ($R\bar{3}c$) dans les conditions du manteau. Nous avons également observé dans nos échantillons un assemblage magnésite- magnésiowüstite qui, compte tenu des conditions d'expériences, semble attribué à l'existence d'une solution solide MCO_3 -MO ($M = Mg, Fe, Ca, \dots$) à hautes pression et température.

Par spectroscopie Raman, il a été possible de montrer que l'aragonite, la dolomite et la magnésite, contrairement à la calcite, ne présentent aucune transition de phase lorsque la pression augmente. Les mesures à haute température ne montrent pas pour la magnésite et la dolomite des évolutions anormales des fréquences et des largeurs des modes Raman similaires à celles observées pour la calcite. On peut ainsi exclure pour la dolomite et la magnésite un désordre rotationnel des CO_3^{2-} aussi important que dans la calcite. Les paramètres d'anharmonicité ont été déterminés pour chaque minéral. La valeur absolue de ces paramètres est plus petite pour les modes internes liés aux vibrations des groupements CO_3^{2-} (proche de 0) que pour les modes de réseau ($4 - 17.10^{-5} K^{-1}$). Nos données ont également été utilisées pour calculer les déplacements atomiques des groupements CO_3^{2-} de la calcite, de la dolomite et de la magnésite à l'aide d'un modèle de Debye-Waller. Les résultats sont en accord avec les données expérimentales obtenues par diffraction des rayons X.

Toutes les données de ce travail indiquent que les carbonates sont des phases stables en présence de silicates dans les conditions de pression et de température du manteau inférieur. Les carbonates s'y trouvent soit sous forme de phase carbonate, soit éventuellement, comme cela a été observé dans cette étude, dans une solution solide MO- MCO_3 .

Les carbonates peuvent alors être les phases hôtes du carbone dans la totalité du manteau terrestre.

Les conséquences de la stabilité des carbonates sont multiples et sont discutées dans le chapitre précédent.

Cette étude ne constitue qu'un premier pas dans la compréhension du cycle interne du carbone. D'autres études sont envisageables pour essayer de mieux contraindre et mieux comprendre le cycle du carbone dans les conditions extrêmes de pression et de température qui règnent dans le manteau terrestre.

Des expériences dans des conditions variées de hautes pression et température de mélange magnésite et magnésioiwüstite avec différentes teneur en fer permettraient de calculer le coefficient de partage du fer entre ces deux minéraux et d'étudier les éventuelles solutions solides MO-MCO₃ et donc la quantité de magnésite qu'il est possible de dissoudre dans le magnésioiwüstite.

Une autre expérience intéressante consisterait à comprimer une calcite-I à 40 GPa, à la chauffer par laser de puissance, le tout sous un spectromètre Raman. Ceci permettrait de déterminer si dans les synthèses expérimentales avec la calcite, un nouveau polymorphe (autre que la calcite-II, la calcite-III ou l'aragonite) se forme à haute pression et haute température.

Dès lors qu'une mesure fiable de la température lors du chauffage par laser de puissance en cellule à enclumes de diamant sera disponible, les synthèses expérimentales pourront se faire à des pressions et des températures suffisamment bien contraintes pour envisager l'établissement d'un diagramme de phase à partir d'un ensemble de synthèses dans des conditions variées.

Cette thèse laisse de nombreuses questions sans réponse, mais elle constitue une première approche de l'étude de la stabilité des carbonates et de leur réactivité avec les silicates dans les conditions de pression et de température du manteau terrestre.

Références Bibliographiques

Références bibliographiques

- Abbott, D. et Lyle, M. (1984) Age of oceanic plates at subduction and volatile recycling. *Geophys. Res. Lett.*, 11, 951-954.
- Adler, H.H. et Kerr, P.F. (1962) Infrared study of aragonite and calcite. *Am. Mineral.*, 47, 700-717.
- Adler, H.H. et Kerr, P.F. (1963) Infrared absorption frequency trends for anhydrous normal carbonates. *Am. Mineral.*, 48, 124-137.
- Ahrens, T.J. et Gregson, V.G. (1964) Shock compression of crustal rocks : Data for quartz, calcite, and plagioclase rocks. *J. Geophys. Res.*, 69, 4839-4874.
- Ahrens, T.J., Rosenberg, J.T. et Ruderman, M.V. (1966) Dynamic properties of rocks. Stanford Res. Inst., Menlo Park, Calif., Rep. DASA 1868
- Anders, E. et Owen, T. (1977) Mars and Earth : origin and abundance of volatiles. *Science*, 198, 453-465.
- Anderson, D.L. (1988) Temperature and pressure derivatives. *J. Geophys. Res.*, 93, 4688-4700.
- Anderson, D.L. (1992) The Earth's interior. In G.C. Brown, C.J. Hawkesworth and R.C.L. Wilson, Eds., *Understanding the Earth*, p. 44-66. Cambridge University Press.
- Armstrong, R.L. (1971) Isotopic and chemical constraints on models of magma genesis in volcanic arcs. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 137-142.
- Bailey, D.K. (1989) Carbonate melt from the mantle in the volcanoes of south-east Zambia. *Nature*, 338, 415-418.
- Baker, E.H. (1962) A high-temperature form of strontium carbonate. *Chem. Soc. (London)*, II, 2525-2526.

- Balhaus, C. (1993) Redox state of lithospheric and asthenospheric upper mantle. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 114, 331-348.
- Barber, D.J., Heard, H.C. et Wenk, H.R. (1981) Deformation of dolomite single crystals from 20-800°C. *Phys. Chem. Minerals*, 7, 271-286.
- Barnett, J.D., Block, S. et Piermarini, G.J. (1973) *Rev. Sci. Instrum.*, 44, 1.
- Barreiro, B. (1983) Lead isotopic compositions of South Sandwich Island volcanic rocks and their bearing on magma genesis in intra-oceanic island arcs. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 817-822.
- Becker, H. et Altherr, R. (1992) Evidence from ultra-high-pressure marbles for recycling of sediments into the mantle. *Nature*, 358, 745-748.
- Berg, G.W. (1986) Evidence for carbonate in the mantle. *Nature*, 50-53.
- Berner, R.A., Lasaga, A.C. et Garrels, R.M. (1983) The carbonate-silicate geochemical cycle and its effect on atmospheric carbon dioxide over the past 100 million years. *Am. J. Sci.*, 283, 641-683.
- Bhagavantam, S. et Venkatarayudu, T. (1939) *Proc. Ind. Acad. Sci.*, 9A, 224.
- Biellmann, C. et Gillet, P. (1992) High-pressure and high-temperature behaviour of calcite, aragonite and dolomite : a Raman spectroscopic study. *Eur. J. Mineral.*, 4, 389-393.
- Biellmann, C., Guyot, F., Gillet, P. et Reynard, B. (1993a) High-pressure stability of carbonates : quenching of calcite-II, high-pressure polymorph of CaCO_3 . *Eur. J. Mineral.*, 5, 503-510.
- Biellmann, C., Gillet, P., Guyot, F., Peyronneau, J. et Reynard, B. (1993b) Experimental evidence for carbonate stability in the Earth's lower mantle. *Earth. Planet. Sci. Lett.*, 118, 31-41.
- Bischoff, W.D., S.K., Sharma et McKenzie, F.T. (1985) Carbonate ion disorder in sythetic and biogenic magnesian calcites : a Raman spectral study. *Am. Mineral.*, 70, 581-589.

- Blundy, J.D., Brodholt, J.P. et Wood, B.J. (1991) Carbon-fluid equilibria and the oxidation state of the upper mantle. *Nature*, 349, 321-324.
- Boeke, H.W. (1912) Die Schmelzerscheinungen und die umkehrbare Umwandlung des Calciumcarbonats. *N. Jahr. Mineral.*, 1, 91-121.
- Bragg, W.L. (1914) The analysis of crystals by the X-ray spectrometer. *Proc. Roy. Soc. London*, A89, 468-489.
- Bragg, W.L. (1924) The structure of aragonite. *Proc. Royal Soc. London*, 105, 16-39.
- Brey, G., W.R., B., Ellis, D.J., Green, D.H., Harris, K.L. et Ryabchikov, I.D. (1983) Pyroxene-carbonate reactions in the upper mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 62, 64-74.
- Brey, G.P. et Green, D.H. (1976) Solubility of CO₂ in olivine melilitite at high pressures and role of CO₂ in the Earth's upper mantle. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 55, 217-230.
- Bridgman, P.W. (1939) The high pressure behavior of miscellaneous minerals. *Am. J. Sci.*, 237, 7-18.
- Brooker, M.H., Sunder, S., Taylor, P. et Lopata, V.J. (1983) Infrared and Raman spectra and X-ray diffraction studies of solid lead(II) carbonates. *Can. J. Chem.*, 61, 494-501.
- Brown, L., Klein, J., Middleton, R., Selwyn Sacks, I. et Tera, F. (1982) ¹⁰Be in island-arc volcanoes and implications for subduction. *Nature*, 299, 718-720.
- Byrnes, A.P. et Wyllie, P.J. (1981) Subsolvus and melting relations for the join CaCO₃-MgCO₃ at 10 kbar.
- Cabannes, J. (1942) Symétrie des oscillations fondamentales. *Rev. Sci.*, 80, 407.
- Canil, D. et Scarfe, C.M. (1990) Phase relations in peridotite+CO₂ systems to 12 GPa: Implications for the origin of kimberlite and carbonate stability in the Earth Upper Mantle. *J. Geophys. Res.*, 95, 15805-15816.
- Carlson, W.D. (1982) Aragonite-calcite nucleation kinetics : an application and extension of Avrami transformation theory. *J. Geol.*, 91, 57-71.

- Carlson, W.D. (1983) The polymorphs of CaCO_3 and the aragonite-calcite transformation. In Ribbe, P.H. ,Eds., Carbonates : mineralogy and chemistry., p. 191-225. Mineralogical Society of America, Washington.
- Carlson, W.D. et Rosenfeld, J.L. (1981) Optical determination of topotactic aragonite-calcite growth kinetics : metamorphic implications. *J. Geol.*, 89, 615-638.
- Chang, L.L.Y. (1965) Subsolidus phase relations in the systems $\text{BaCO}_3\text{-SrCO}_3$, $\text{SrCO}_3\text{-CaCO}_3$, $\text{BaCO}_3\text{-CaCO}_3$. *J. Geol.*, 73, 346-368.
- Chang, L.L.Y. et Brice, W.R. (1972) Subsolidus phase relations in aragonite-type carbonates : II. The systems $\text{CaCO}_3\text{-SrCO}_3\text{-PbCO}_3$ and $\text{CaCO}_3\text{-BaCO}_3\text{-PbCO}_3$. *Am. Mineral.*, 57, 155-168.
- Chauvel, C., Hofmann, A.W. et Vidal, P. (1992) HIMU-EM : The french polynesian connection. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 110, 99-119.
- Cohen, L.C. et Klement, W. (1973) Determination of high temperature transition in calcite to 5 kbar by differential thermal analysis in hydrostatic apparatus. *J. Geol.*, 81, 724-726.
- Colby, M.Y. et La Coste, L.J.B. (1933) The crystal strucure of cerussite. *Z. Kristallogr.*, 84, 299-309.
- Colby, M.Y. et La Coste, L.J.B. (1935) The crystal strucure of witherite. *Z. Kristallogr.*, 90, 1-7.
- Cotton, F.A. (1968) Application de la théorie des groupes à la chimie, Paris, 304p.
- Couture, L. (1947) Étude des spectres de vibrations de monocristaux ioniques. *Ann. Phys.*, 12, 5-65.
- Cowley, E.R. et Pant, A.K. (1973) Lattice dynamics of calcite. *Phys. Review B*, 8, 4795-4800.
- Dandurand, J.L., Gout, R. et Schott, J. (1982) Experiments on phase transformation and chemical reactions of mechanically activated minerals by griding : petrogenetic implications. 83, 365-386.

- Davidson, J.P. (1983) Lesser Antilles isotopic evidence of the role of subducted sediment in island arc magma genesis. *Nature*, 306, 253-256.
- Davis (1964) X-Ray diffraction data on two high pressure phases of calcium carbonate. *Science*, 145, 489-491.
- De Villiers, J.P.R. (1971) Crystal structures of aragonite, strontianite, and witherite. *Am. Mineral.*, 56, 758-767.
- DePaolo, D.J. et Wasserburg, G.J. (1976) Inferences about mantle sources and mantle structure for variations of $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$. *Geophys. Res. Lett.*, 3, 743-746.
- DePaolo, D.J. et Wasserburg, G.J. (1979) Petrogenetic mixing models and Nd-Sr patterns. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, 615-627.
- Dove, M.T. et Powell, B.M. (1989) Neutron diffraction study of the tricritical orientational order/disorder phase transition in calcite at 1260 K. *Phys. Chem. Minerals*, 16, 503-507.
- Duba, A.G. et Shankland, T.J. (1982) Free carbon and the electrical conductivity in the Earth's mantle. *Geophys. Res. Lett.*, 9, 1271-1274.
- Edwards, G.R. (1992) Mantle decarbonation and Archean high-Mg magmas. *Geology*, 20, 899-902.
- Eggler, D.H. (1978) The effect of CO_2 upon partial melting of peridotite in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$ to 35 kb, with an analysis of melting in a peridotite- $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ system. *Am. J. Sci.*, 278, 305-343.
- Eggler, D.H., Kushiro, I. et Holloway, J.R. (1979) Free energies of decarbonation reactions at mantle pressures: I. Stability of the assemblage forsterite-enstatite-magnesite in the system $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ to 60 kbar. *Am. Mineral.*, 64, 288-293.
- Eggler, D.H. et Rosenhauer, M. (1978) Carbon dioxide in silicate melts. II. Solubilities of CO_2 and H_2O in $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (diopside) liquids and vapors at pressures to 40 kb. *Am. J. Sci.*, 278, 64-94.

- Eggler, E.H. (1976) Does CO₂ cause partial melting in the low-velocity layer of the mantle ? *Geology*, 2, 69-72.
- Ellis, D.E. et Wyllie, P.J. (1980) Phase relations and their petrological implications in the system MgO-SiO₂-CO₂-H₂O at pressures up to 100 kbar. *Am. Mineral.*, 65, 540-556.
- Fanale, F.P. (1971) A case for catastrophic early degassing of the Earth. *Chem. Geol.*, 8, 79-105.
- Farmer, V.C. (1974) *The infrared spectra of minerals.*, Mineralogical Society, London.
- Fateley, W.G., Dollish, F.A., McDevitt, M.T. et Bentley, F.F. (1972) *Infrared and Raman selection rules for molecular and lattice vibrations : the correlation method*, John Wiley & Sons, Inc.
- Fiquet, G. (1991) *Propriétés thermodynamiques de minéraux du manteau supérieur. Calorimétrie à haute température et spectroscopie Raman à haute pression et haute température. Thèse Université de Rennes 1*, 260 p.
- Fiquet, G., Gillet, P. et Richet, P. (1992) Anharmonicity and high-temperature heat capacity of crystals : the examples of Mg₂GeO₄, Ca₂GeO₄, MgCaGeO₄ olivines. *Phys. Chem. Minerals*, 18, 469-479.
- Fiquet, G., Guyot, F. et Itié, J.P. (1993) High-pressure X-ray diffraction study of carbonates : MgCO₃, CaMg(CO₃)₂, and CaCO₃. *Am. Mineral.*, submitted.
- Fong, M.Y. et Nicol, M. (1971) Raman spectrum of calcium carbonate at high pressures. *J.chemic.Physics*, 54, 579-585.
- Forman, R.A., Piermarini, G.J., Barnett, J.D. et Block, S. (1972) Pressure measurement made by the utilization of ruby sharp-line luminescence. *Science*, 176, 284-285.
- François, L.M. et Walker, J.C.G. (1992) Modelling the phanerozoic carbon cycle and climate: constraints from the ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr isotopic ratio of seawater. *Am. J. Sci.*, 292, 81-135.

- Frech, R., Wang, E.C. et Bates, J.B. (1980) The i.r. and Raman spectra of CaCO_3 (aragonite). *Spectrochimica Acta*, 36A, 915-919.
- Freund, F., Kathrein, H., Wengeler, H., Knobel, R. et Demortier, G. (1980) Atomic carbon in magnesium oxide, Part I : Carbon analysis by the $^{12}\text{C}(\text{d}, \text{p})^{13}\text{C}$ method. *Mat. Res. Bull.*, 15, 1011-1018.
- Fyfe, W.S. (1970) Lattice energies, phase transformations and volatiles in the mantle. *Phys. Earth Planet. Interiors*, 3, 196-200.
- Gandaïs, M. (1987) Présentation du microscope électronique. In *Cristallographie*, C. Willaime ,Eds., Initiation à la microscopie électronique en transmission, p. 47-82. Société Française de Minéralogie et de Cristallographie, Paris.
- Gasparik, T. (1990) Phase relations in the transition zone. *J. Geophys. Res.*, 95, 15751-15769.
- Gillet, P. (1993) L'eau du manteau terrestre. *La Recherche*, 255, 676-685.
- Gillet, P., Biellmann, C., Reynard, B. et McMillan, P.F. (1993) Raman spectroscopy studies of carbonates. Part I : High-pressure and high-temperature behaviour of calcite, magnesite, dolomite, aragonite. *Phys. Chem. Minerals*, 20, 1-18.
- Gillet, P., Fiquet, G., Malézieux, J.M. et Geiger, C. (1992) High-pressure and high-temperature Raman spectroscopy of end-member garnets : pyrope, grossular, andradite. *Eur. J. Mineral.*, 4, 651-664.
- Gillet, P., Gérard, Y. et Willaime, C. (1987) The calcite-aragonite transition : mechanism and microstructures induced by the transformation stresses and strain. *Bull. Minéral.*, 110, 481-496.
- Gillet, P., Guyot, F. et Malézieux, J.M. (1989) High-pressure, high temperature Raman spectroscopy of Ca_2GeO_4 (olivine form) : some insights on anharmonicity. *Phys. Earth Planet. Int.*, 58, 141-154.
- Gillet, P. et Madon, M. (1982) Un modèle de dislocations pour la transition aragonite \longleftrightarrow calcite. *Bull. Minéral.*, 105, 590-597.

- Gillet, P., Malezieux, J.-M. et Dhamelincourt, M.-C. (1988) MicroRaman multichannel spectroscopy up to 2,5 GPa using a sapphire-anvil cell : experimental set-up and some applications. *Bull. Minéral.*, 111, 1-15.
- Gillet, P., Reynard, B. et Tequi, C. (1989) Thermodynamic properties of glaucophane: new data from calorimetric and spectroscopic measurements. *Phys. Chem. Minerals*, 16, 659-667.
- Gillet, P., Richet, P., Guyot, F. et Fiquet, G. (1991) High-temperature thermodynamic properties of forsterite. *J. Geophys. Res.*, 96, 11,805-11,816.
- Goldsmith, J.R. (1959) Some aspects of the geochemistry of carbonates. In Abelson, P.H. ,Eds., *Researches in Geochemistry*, p. 336-358. John Wiley & Sons, New York.
- Goldsmith, J.R. et Heard, H.C. (1961) Subsolidus phase relations in the system $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$. *J. Geol.*, 69, 45-74.
- Goldsmith, J.R. et Newton, R.C. (1969) P-T-X relations in the system $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$ at high temperatures and pressures. *A. J. Sci.*, 267-A, 160-190.
- Green, H.W. (1972) A CO_2 charged asthenosphere. *Nature*, 238, 2-5.
- Green, H.W. et Radcliffe, S.V. (1975) Fluid precipitates in rocks from the Earth's mantle. *Geol. Soc. America Bull.*, 86, 846-852.
- Griffith, W.P. (1970) Raman studies on Rock-forming minerals. Part II. Minerals containing MO_3 , MO_4 , and MO_6 groups. *J. Chem. Soc. (A)*, 286-291.
- Guyot, F. (1988) Contribution à l'étude des propriétés physiques des minéraux du manteau inférieur. Thèse, Université de Paris 6, 219 p.
- Guyot, F., Madon, M., Peyronneau, J. et Poirier, J.P. (1988) X-ray microanalysis of high-pressure high-temperature phases synthesized from natural olivine in diamond anvil cell. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 90, 52-64.
- Guyot, F. et Reynard, B. (1992) Pressure-induced structural modifications and amorphization in olivine compounds. *Chem. Geol.*, 96, 411-420.

- Halford, R.S. (1946) Motions of molecules in condensed system : I. Selection rules, relative intensities and orientation effects for Raman and infrared spectra. *J. Chem. Phys.*, 14, 8-15.
- Herzberg, G. (1945) Molecular spectra and molecular structure. II. Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules., Van Nostrand Reinhold, New York.
- Hofmann, A.W. et White, W.M. (1982) Mantle plumes from ancient oceanic crust. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 421-436.
- Holser, W.T., Schidlowski, M., McKenzie, F.T. et Maynard, J.B. (1988) Geochemical cycles of carbon and sulfur. In C.B. Gregor, R.M.G., F.T. McKenzie, J.B. Maynard ,Eds., *Chemical cycles in the evolution of the Earth*, p. 105-173. John Wiley and Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore.
- Horning, D.F. (1948) The vibrational spectra of molecules and complex ions in crystals. I. General theory. *J. Chem. Phys.*, 16, 1063-1076.
- Huang, W.L., Wyllie, P.J. et Nehru, C.E. (1980) Subsolidus and liquidus phase relationships in the system CaO-SiO₂-CO₂ to 30 kbar with geological applications. *Am. Mineral.*, 65, 285-301.
- Humbert, P. et Plicque, F. (1972) Propriétés élastiques de carbonates rhomboédriques monocristallins : calcite, magnésite, dolomie. *Compte Rendu de l'Académie des Sciences de paris*, 275, 391-394.
- Hurlbut, C.S. et Klein, C. (1977) *Manual of Mineralogy*, John Wiley & Sons, New York, 532p.
- Hurlbut, C.S. et Klein, J.R.C. (1977) Systematic Mineralogy Part III : Carbonates. In *Manual of mineralogy* (19th Ed), p. 295-310. John Wiley & Sons, Inc.
- Iischi, K. (1978) Lattice dynamics of forsterite. *Am. Mineral.*, 63, 1198-1208.
- International Tables for X-ray Crystallography, Kynoch Press, Birmingham, England, 558 p.

- Irving, A.J. et Wyllie, P.J. (1973) Melting relationships in CaO-CO₂ and MgO-CO₂ to 36 kilobars with comments on CO₂ in the mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 20, 220-225.
- Irving, A.J. et Wyllie, P.J. (1975) Subsolidus and melting relationships for calcite, magnesite and the joint CaCO₃-MgCO₃ to 36 kb. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 35-53.
- Jacobsen, S.B. et Wasserburg, G.J. (1981) Transport models for crust and mantle evolution. *Tectonophysics*, 75, 163-179.
- Javoy, M., Pineau, F. et Allègre, C.J. (1982) Carbon geodynamic cycle. *Nature*, 300, 171-173.
- Javoy, M., Pineau, F. et Delorme, H. (1986) Carbon and nitrogen isotopes in the mantle. *Chem. Geol.*, 57, 41-62.
- Jeanloz, R. et Heinz, D.L. (1984) Experiments at high temperature and pressure : Laser heating through the diamond cell. *J. de Physique*, C8, 83-92.
- Kahan, T. (1971) *Théorie des groupes en physique classique et quantique, tome 2 : application en physique classique*, Dunod, Paris.
- Kasting, J.F., Egglar, D.H. et Raeburn, S.P. (1993) Mantle redox evolution and the oxidation state of the Archean atmosphere. *J. Geol.*, 101, 245-257.
- Katsura, T. et Ito, E. (1990) Melting and subsolidus phase relations in the MgSiO₃-MgCO₃ system at high pressures : implications to evolution of the Earth's atmosphere. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 99, 110-117.
- Koster van Groos, A.F. (1975) The distribution of strontium between coexisting silicate and carbonate liquids at elevated pressures and temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 39, 27-34.
- Kraft, S., Knittle, E. et Williams, Q. (1991) Carbonate stability in the Earth's mantle : a vibrational spectroscopic study of aragonite and dolomite at high pressures and temperatures. *J. Geophys. Res.*, 96, 17997-18009.

- Krishnamurti, D. (1957) The Raman spectrum of calcite and its interpretation. Proc. Indian Acad. Sci., 183-202.
- Krishnamurti, D. (1960) The Raman spectra of aragonite, strontianite and witherite. Proc. Ind. Acad. Sci., A(LI), 285-295.
- Kushiro, I., Satake, H. et Akimoto, S. (1975) Carbonate-silicate reactions at high pressures and possible presence of dolomite and magnesite in the upper mantle. Earth Planet. Sci. Lett., 28, 116-120.
- Lander, J.J. (1949) Polymorphism and anion rotational disorder in the alkaline Earth carbonates. J. Chem. Physics, 17, 892-901.
- Lazarev, A.N. (1972) Vibrational spectra and structure of silicates, Consultant bureau, New York, London, 302p.
- Le Cléac'h, A. (1989) Contribution à l'étude des propriétés physiques des minéraux de haute pression. Thèse Université de Rennes 1, 172 p.
- Lippmann, F. (1973) Sedimentary carbonate minerals, Springer Verlag, New-York, 228p.
- Liu, L.G. et Bassett, W.A. (1986) Elements, oxides, silicates. High-pressure phases with implications for the Earth's interior. Oxford, vol. 4, 250 p.
- Liu, L.G. et Mernagh, T.P. (1990) Phase transitions and Raman spectra of calcite at high pressures and room temperature. Am. Mineral., 75, 801-806.
- Liu, L.G. et Ringwood, A.E. (1975) Synthesis of a perovskite-type polymorph of CaSiO_3 . Earth Planet. Sci. Lett., 28, 209-211.
- Madon, M. (1980) Étude par microscopie électronique en transmission des phases de haute pression de l'olivine et du pyroxène. Thèse de 3^e cycle, Université de Paris, 146 p.
- Madon, M. (1981) Can γ -spinel give garnet in the mantle transition zone? EUG, Strasbourg, Terre Cognita, 51, p. 89.

- Madon, M. et Gillet, P. (1984) A theoretical approach to the kinetics of Calcite \longleftrightarrow aragonite transition : application to laboratory experiments. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 67, 400-414.
- Malézieux, J.M. (1985) Contribution à l'étude de spinelles de synthèse des chromites naturelles par microsonde Raman laser. Thèse Université de Lille, 135 p.
- Mammone, J.F. et Sharma, S.K. (1979) Pressure and temperature dependence of the Raman spectra of rutile-structure oxides. *Year Book, Carnegie Inst. Washington*, 78, 369-373.
- Mao, H.K., Chen, L.C., Hemley, R.J., Jephcoat, A.P., Wu, Y. et Bassett, W.A. (1989) Stability and equation of state of CaSiO_3 -perovskite to 134 GPa. *J. Geophys. Res.*, 94, 17889-17894.
- Mao, H.K., Yagi, T. et Bell, P.M. (1977) Mineralogy of Earth's mantle. *Carnegie Inst. Wash. Yearb.*, 76, 502-504.
- Markgraf, S.A. et Reeder, R.J. (1985) High-temperature structure refinements of calcite and magnesite. *Am. Mineral.*, 70, 590-600.
- Martinez, I. (1993) Transformations de phases et libération de CO_2 lors d'un impact de météorite : Étude des impactites du cratère de Haughton (Canada), Thèse Université de Paris.
- Marty, B. et Jambon, A. (1987) $\text{C}/^3\text{He}$ in volatile fluxes from the solid Earth : implications for carbon geodynamics. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 83, 16-26.
- McCulloch, M.T. (1993) The role of subducted slabs in an evolving Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 115, 89-100.
- McGetchin, T.R. et Besancon, J.R. (1973) Carbonate inclusions in mantle-derived pyropes. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 18, 408-410.
- McGetchin, T.R., Nikhanj, Y.S. et Chodos, A.A. (1973) Carbonatite-kimberlite relations in the Cane Valley Diatreme, San Juan County, Utah. *J. Geophys. Res.*, 78, 1854-1869.

- McLaren, A.C. (1991) Transmission electron microscopy of minerals and rocks, Cambridge University Press, 387p.
- McMillan, P.F. (1985) Vibrational spectroscopy in the mineral science. In, S.W. Kieffer and A. Navrotsky, Eds., Microscopic to macroscopic, vol. 14, p. 9-63. Mineralogical Society of America.
- McMillan, P.F. et Hofmeister, A.M. (1988) Infrared and Raman spectroscopy. In Hawthorne, F.C. ,Eds., Spectroscopic Methods in Mineralogy and Geology. Reviews in Mineralogy., vol. 18, p. 99-159. Mineral. Soc. of America.
- McTigue, I.W. et Wenk, H.-R. (1985) Microstructures and orientation relationships in the dry-state aragonite-calcite and calcite-lime phase transformation. *Am. Mineral.*, 70, 1253-1261.
- Merrill, L. et Bassett, W. (1975) The crystal structure of CaCO_3 (II), a high-pressure metastable phase of calcium carbonate. *Acta Cryst.*, B31, 343-349.
- Mirwald, P.W. (1976) A differential thermal analysis study of the high-temperature polymorphism of calcite at high pressure. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 59, 33-40.
- Mirwald, P.W. (1979) The electrical conductivity of calcite between 300 and 1200°C at a CO_2 pressure of 40 Bars. *Phys. Chem. Minerals*, 4, 291-297.
- Moreau, R. (1964) Étude diffractométrique du carbonate de strontium et du carbonate de baryum entre 20°C et 1000°C. *Bull. Soc. Franç. Mineral. Cristallogr.*, 87, 547-552.
- Mysen, B.O. et Boettcher, A.L. (1975) Melting of a hydrous mantle : I. Phase relations of natural peridotite at high pressures and temperatures with controlled activities of water, carbon dioxide, and hydrogen. *J. Petrol.*, 16, 520-548.
- Mysen, B.O. et Boettcher, A.L. (1975) Melting of a hydrous mantle : II. Geochemistry of crystals and liquids formed by anatexis of mantle peridotite at high pressures and temperatures as a function of controlled activities of water, hydrogen, and carbon dioxide. *J. Petrol.*, 16, 349-393.
- Neumann, G. et Vogt, H. (1978) Rayleigh wing scattering in disordered sodium nitrate. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 85, 179-184.

- Newton, R.C. et Sharp, W.E. (1975) Stability of forsterite + CO₂ and its bearing on the role of CO₂ in the mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 26, 239-244.
- Nicola, J.H., Scott, J.F., Couto, R.M. et Correa, M.M. (1976) Raman spectra of dolomite (CaMg(CO₃)₂). *Phys. Review B*, 14, 4676-4678.
- Pan, V., Holloway, J.R. et Herwig, R.L. (1991) The high pressure and temperature dependence of carbon dioxide solubility in tholeiitic basalt melts. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, 1587-1595.
- Peyronneau, J., Madon, M. et Poirier, J.P. (1984) *Journal de Physique, Colloque C8*, Tome 45.
- Plank, T. et Langmuir, C.H. (1993) Tracing trace elements from sediment input to volcanic output at subduction zones. *Nature*, 362, 739-743.
- Plihal, M. (1973) Lattice dynamics of crystals of the calcite structure. II- Dispersion curve and phonon densities. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 56, 495-506.
- Plihal, M. et Schaack, G. (1970) Lattice dynamics of crystals of the calcite structure. I- Normal frequencies and normal modes at zero wave vector. *Phys. Stat. Sol.*, 42, 485-496.
- Poirier, J.-P., Peyronneau, J., Madon, M., Guyot, F. et Revcolevschi, A. (1986) Eutectoid phase transformation of olivine and spinel into perovskite and rock salt structure. *Nature*, 321, 603-605.
- Poulet, H. et Mathieu, J.P. (1970) *Spectres de vibration et symétrie des cristaux*, Gordon and Breach, Science Publishers, Inc., New York, 438 p.
- Rai, C.S., Sharma, S.K., Muenow, D.W., Matson, D.W. et Byers, C.D. (1983) Temperature dependence of CO₂ solubility in high pressure quenched glasses of diopside composition. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47, 953-958.
- Rapoport, E. et Pistorius, C.W.F.T. (1967) Orthorhombic-disordered rhombohedral transition in SrCO₃ and BaCO₃ to 40 kilobars. *J. Geophys. Res.*, 72, 6353-6357.
- Redder, R.J. et Markgraf, S.A. (1986) High-temperature crystal chemistry of dolomite. *Am. Mineral.*, 71, 769-776.

- Redfern, S.A.T., Salje, E. et Navrotsky, A. (1989) High-temperature enthalpy at the orientational order-disorder transition in calcite: implications for the calcite/aragonite phase equilibrium. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 101, 479-484.
- Redfern, S.A.T., Wood, B.J. et Henderson, C.M.B. (1993) Static compressibility of magnesite to 20 GPa : implications for MgCO_3 in the lower mantle. *Geophys. Res. Lett.*, 20, 2099-2102.
- Reeder, R.J. et Nakajima, Y. (1982) The nature of ordering defects in dolomite. *Phys. Chem. Minerals*, 8, 29-35.
- Reeder, R.J., Redfern, S.A.T. et Salje, E. (1988) Spontaneous strain at the structural phase transition in NaNO_3 . *Phys. Chem. Minerals*, 15, 605-611.
- Reeder, R.J. et Markgraf, S.A. (1986) High-temperature crystal chemistry of dolomite. *Am. Mineral.*, 769-776.
- Reeder, R.J. et Wenk, H.-R. (1983) Structure refinements of some thermally disordered dolomites. *Am. Mineral.*, 68, 769-776.
- Ringwood, A.E. (1991) Phase transformations and their bearing on the constitution and dynamics of the mantle. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, 2083-2110.
- Ringwood, A.E., Kesson, S.E., Hibberson, W. et Ware, N. (1992) Origin of kimberlites and related magmas. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 521-538.
- Robie, R.A., Hemingway, B.S. et Fisher, J.R. (1979) Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10^5 Pa) pressure and at higher temperature. *Geological Survey Bulletin* 1452, 456 p.
- Roedder, E. (1965) Liquid CO_2 inclusions in olivine bearing nodules and phenocrysts from basalts. *Am. Mineral.*, 50, 1746-1782.
- Ross, N.L. et Reeder, R.J. (1992) High-pressure structural study of dolomite and ankerite. *Am. Mineral.*, 77, 412-421.
- Ross, S.D. (1972) *Inorganic Infrared and Raman spectroscopy*, McGraw-Hill, New York, 414 p.

- Ross, S.D. et Goldsmith, J.A. (1964) Factors affecting the infrared spectra of planar anions with D_{3h} symmetry. I-Carbonates of the main group and first row transition elements. *Spectrochimica Acta*, 22, 781-784.
- Rousseau, D.L., Miller, R.E. et Leroi, G.E. (1968) Raman spectrum of crystalline sodium nitrate. *J. Chem. Phys.*, 48, 3409-3413.
- Sabras, L. (1992) Étude par spectroscopie Raman et par fluorescence de sulfates et carbonates de Sr, Ba et Pb de structure barytine et aragonite, et de leurs solutions solides : effet électronique du plomb, Thèse Université de Paris, 299 p.
- Samara, G.A. et Peercy, P.S. (1981) The study of the soft-mode transitions at high pressure. *Solid State Phys.*, 36, 1-118.
- Schmahl, W.W. (1988) Diffraction intensities as thermodynamic parameters : orientational ordering in NaNO_3 . *Z. Kristallogr.*, 182, 231-233.
- Schmahl, W.W. et Salje, E. (1989) X-Ray diffraction study of the orientational order/disorder transition in NaNO_3 : evidence for order parameter coupling. *Phys. Chem. Minerals*, 16, 790-798.
- Schutte, C.J.H. et Buijs, K. (1961) A difference band of a fundamental and a lattice mode in the Infrared spectra of lead and other carbonates. *Nature*, 192, 351-352.
- Shannon, R.D. et Prewitt, C.T. (1969) Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Crystallogr.*, B25, 925-946.
- Spakman, W., Van der Lee, S. et Van der Hilst, R. (1993) Travel-Time tomography of the European-Mediterranean mantle down to 1400 km. *Phys. Earth. Planet. Inter.*, 19, 3-74.
- Speer, J.A. (1983) Crystal chemistry and phase relations of orthorhombic carbonates. In R.J. Reeder, Eds., *Carbonates : Mineralogy and Chemistry*, vol. 11, p. 77-96. Mineralogical Society of America, Washington (P.H. Ribbe, Reviews in mineralogy).

- Staudigel, H., Hart, S.R., Schmincke, H.U. et Smith, B.M. (1989) Cretaceous ocean crust at DSDP site 417 and 418 : carbon uptake from weathering versus loss by magmatic outgassing. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53, 3091-3094.
- Staudigel, H. et King, S.D. (1992) Ultrafast subduction: the key to slab recycling efficiency and mantle differentiation ? *Earth Planet. Sci. Lett.*, 109, 517-530.
- Stolper, E. et Holloway, J.R. (1988) Experimental determination of the solubility of carbon dioxide in molten basalt at low pressure. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 87, 397-408.
- Tajika, E. et Matsui, T. (1992) Evolution of proto-CO₂ atmosphere coupled with thermal history of the Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 113, 251-266.
- Takahashi, E. et Ito, E. (1987) Mineralogy of mantle peridotite along a model geotherm up to 700 km depth. In M. H. Manghnani and Y. Syono ,Eds., *High-pressure research in mineral physics*, p. 427-437. Terra Scientific Publishing Company (Terrepub).
- Tera, F., Brown, L., Morris, J., Selwyn Sacks, I., Klein, J. et Middleton, R. (1986) Sediment incorporation in island-arc magmas: Inferences from ¹⁰Be. *Geochem. Cosmochim. Acta*, 50, 535-550.
- Trull, T., Nadeau, S., Pineau, F., Polvé, M. et Javoy, M. (1993) C-He systematics in hotspot xenoliths : Implications for mantle carbon contents and C recycling. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 118, 43-64.
- Van Tendeloo, G., Wenk, H.-R. et Gronsky, R. (1985) Modulated structures in calcian dolomite : a study by electron microscopy. *Phys. Chem. Minerals*, 12, 333-341.
- Vizgirda, J. et Ahrens, T.J. (1982) Shock compression of aragonite and implications for the equation of state of carbonates. *J. Geophys. Res.*, 87, 4747-4758.
- Vo-Thanh, D. et Diep-The-Hung (1985) Theoretical study of the elastic constants of calcite at the transition calcite-I/calcite-II. *Phys. Earth Planet. Int.*, 39, 62-71.
- Vo-Thanh, D. et Lacam, A. (1984) Experimental study of the elasticity of single crystalline calcite under high pressure (the calcite-I/Calcite-II transition at 14,6 kbar). *Phys. Earth Planet. Int.*, 34, 195-203.

- Walker, J.C.G. (1977) *Evolution of the Atmosphere*, McMillan, New York, 318p.
- Walker, J.C.G. (1980) Biochemical cycles : Oxygen. In Hutzinger, O. ,Eds., *Handbook of Environmental Chemistry*, p. 87-104. Springer-Verlag, Heidelberg.
- Walker, J.C.G. (1984) How life affects the atmosphere. *BioScience*, 34, 486-491.
- Walker, J.C.G. et Drever, J.I. (1988) Geochemical cycles of atmospheric gases. In C.B. Gregor, R.M. Garrels, F.T. McKenzie, J.B. Maynard, Eds., *Chemical cycles in the evolution of the Earth*, p. 55-75. John Wiley and Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore.
- Wallace, M.E. et Green, D.H. (1988) An experimental determination of primary carbonatite magma composition. *Nature*, 343-346.
- Weinbuch, S., Büttner, H. et Rosenhauer, M. (1992) The orthorhombic-hexagonal phase transformation in the system $\text{BaCO}_3\text{-SrCO}_3$ to pressures of 7000 bar. *Phys. Chem. Mineral.*, 19, 289-297.
- Weir, C.E., Lippincott, E.R., Van Valkenburg, A. et Bunting, E.N. (1959) Infrared studies in the 1 to 15 micro region to 300000 atmospheres. *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, A, 55.
- Wengeler, H., Knobel, R., Kathrein, H., Freund, F., Demortier, G. et Wolff, G. (1982) Atomic carbon in magnesium oxide single crystals - depth profiling, temperature - and time - dependent behavior. *J. Phys. Chem. Solids*, 43, 59-71.
- White, W.B. (1974) The carbonate minerals. In Farmer, V.C. ,Eds., *The Infrared Spectra of Minerals.*, p. 227-284. Mineralogical Society, London.
- White, W.M. (1985) Sources of oceanic basalts : Radiogenic isotopic evidence. *Geology*, 13, 115-118.
- Willaime (1987) *Initiation à la microscopie électronique en transmission*, Société Française de Minéralogie et de Cristallographie, Paris, 437 p.

- Willaime, C. (1987) Défauts cristallins. In S.F.M.C. ,Eds., Initiation à la microscopie électronique en transmission, p. 83-98. Société Française de Minéralogie et de Cristallographie, Paris.
- Winston, R.S. et Halford, R.S. (1949) Motions of molecule in condensed systems : V. Classification of motions and selection rules for spectra according to space symmetry. J. Chem. Phys., 17, 607-616.
- Wood, B.J. (1993) Carbon in the core. Earth Planet. Sci. Lett., 117, 593-607.
- Wood, B.J., Bryndzia, L.T. et Johnson, K.E. (1990) Mantle oxidation state and its relationship to tectonic environment and fluid speciation. Science, 248, 337-345.
- Woodhead, J.D., Greenwood, P., Harmon, R.S. et Stoffers, P. (1993) Oxygen isotope evidence for recycled crust in the source of EM-type ocean island basalts. Nature, 362, 809-813.
- Wyckoff, R.W.G. (1925) Orthorhombic space group criteria and their application to aragonite. Am. J. Sci., 5th ser., 145-175.
- Wyllie, P.J. (1992) Experimental petrology : Earth materials science. In G.C. Brown, C.J. Hawkesworth and R.C.L. Wilson ,Eds., Understanding the Earth, p. 67-88. Cambridge University Press,
- Wyllie, P.J. et Huang, W.L. (1976) Carbonation and melting reactions in the system CaO-MgO-SiO₂-CO₂ at mantle pressures with geophysical and petrological applications. Contrib. Mineral. Petrol., 54, 79-107.
- Xu, J., Mao, H.K. et Bell, P.M. (1986) Position sensitive X-Ray diffraction : hydrostatic compressibility of argon, tantalum and copper to 769 kbar. In, High Temp. High pressures, 16, p. 495-499.
- Yagi, T., Mao, H.K. et Bell, P.M. (1978) Structure and crystal chemistry of perovskite-type MgSiO₃. Phys. Chem. Minerals, 3, 97-110.
- Yang, J., Godard, G., Kienast, J.-R., Lu, Y. et Sun, J. (1993) Ultrahigh-pressure (60 kbar) magnesite-bearing garnet peridotites from northeastern Jiangsu, China. J. Geol., 101, 541-554.

Zemann (1981) Zür Stereochemie der Karbonate. Fortschr. Mineral., 59, 95-116.

Zhang, Y. et Zindler, A. (1993) Distribution and evolution of carbon and nitrogen in Earth. Earth Planet. Sci. Lett., 117, 331-345.

MEMOIRES DE GEOSCIENCES-RENNES
Universite de Rennes I - Campus de Beaulieu
35042 - RENNES Cedex tel : 99.28.60.80

Dans la même collection :

- N°1 - H. MARTIN** - Nature, origine et évolution d'un segment de croûte continentale archéenne : contraintes chimiques et isotopiques. Exemple de la Finlande orientale. 392 p., 183 fig., 51 tabl., 4 pl. (1985). **Epuisé**
- N°2 - G. QUERRE** - Palingénèse de la croûte continentale à l'archéen les granitoïdes tardifs (2,5-2,4 Ga) de Finlande Orientale. Pétrologie et géochimie. 226 p., 74 fig., 41 tabl., 3 pl. (1985). **85F.**
- N°3 - J. DURAND** - Le Grès Armoricaïn. Sedimentologie. Traces fossiles. Milieux de dépôt. 150 p., 76 fig., 9 tabl., 19 pl. (1985). **Epuisé**
- N°4 - D. PRIOUR** - Genèse des zones de cisaillement : Application de la méthode des éléments finis à la simulation numérique de la déformation des roches. 157 p., 106 fig., 7 tabl., (1985). **55F.**
- N°5 - V. NGA KO** - Evolution métamorphique et structurale de la bordure sud-ouest de la "série de Poli". Segment camerounais de la chaîne panafricaine. 185 p., 76 fig., 16 tabl., 12 pl. (1986). **Epuisé**
- N°6 - J. DE POULPIQUET** - Etude géophysique d'un marqueur magnétique situé sur la marge continentale sud-armoricaine. 159 p., 121 fig., 5 tabl. (1986). **55F.**
- N°7 - P. BARBEY** - Signification géodynamique des domaines granulitiques. La ceinture des granulites de Laponie : une suture de collision continentale d'âge Protérozoïque inférieur (1.9-2.4 Ga). 324 p., 89 fig., 46 tabl., 11 pl. (1986). **Epuisé**
- N°8 - Ph. DAVY** - Modélisation thermo-mécanique de la collision continentale. 233 p., 72 fig., 2 tabl. (1986). **Epuisé**
- N°9 - Y. GEORGET** - Nature et origine des granites peralumineux a cordiérite et des roches associées. Exemples des granitoïdes du Massif Armoricaïn (France) : Petrologie et geochemie. 250 p., 140 fig., 67 tabl., (1986). **Epuisé**
- N°10 - D. MARQUER** - Transfert de matière et déformation progressive des granitoïdes. Exemple des massifs de l'Aar et du Gothard (Alpes centrales Suisses). 287 p., 134 fig., 52 tabl., 5 cartes hors-texte (1987). **120 F.**

N°11 - J.S. SALIS - Variation séculaire du champ magnétique terrestre. Direction et Paléointensité sur la période 7.000 70.000 BP dans la chaîne des Puys. 190 p., 73 fig., 28 tabl., 1 carte hors-texte (1987). 90F.

N°12 - Y. GERARD - Etude expérimentale des interactions entre déformation et transformation de phase. Exemple de la transition calcite-aragonite. 126 p., 42 fig., 3 tabl., 10 pl. (1987). 75F.

N°13 - H. TATTEVIN - Déformation et transformation de phases induites par ondes de choc dans les silicates. Caractérisation par la microscopie électronique en transmission. 150 p., 50 fig., 1 tabl., 13 pl. (1987). 95F.

N°14 - J.L. PAQUETTE - Comportement des systèmes isotopiques U-Pb et Sm-Nd dans le métamorphisme éclogitique. Chaîne Hercynienne et chaîne Alpine. 190 p., 88 fig., 39 tab., 2 pl. (1987). 95F.

N°15 - B. VENDEVILLE - Champs de failles et tectonique en extension modélisation expérimentale. 392 p., 181 fig., 1 tabl., 82 pl. (1987). Epuisé

N°16 - E. TAILLEBOIS - Cadre géologique des indices sulfures a Zn, Pb, Cu, Fe du secteur de Gouézec-St-Thois : Dévono-Carbonifère du flanc Sud du Bassin de Châteaulin (Finistère). 195 p., 64 fig., 41 tabl., 8 pl. photo., 8 pl. h.texte. (1987). 110F

N°17 - J.P. COGNE - Contribution a l'étude paléomagnétique des roches déformées. 204 p., 86 fig., 17 tabl., (1987). 90F.

N°18 - E. DENIS - Les sédiments briovériens (Protérozoïque supérieur) de Bretagne septentrionale et occidentale : Nature, mise en place et évolution. 263 p., 148 fig., 26 tab., 8 pl. (1988). 140F.

N°19 - M. BALLEVRE - Collision continentale et chemins P-T : l'unité pennique du Grand Paradis (Alpes Occidentales). 340 p., 146 fig., 10 tabl., (1988). Epuisé

N°20 - J.P. GRATIER - L'équilibrage des coupes géologiques. Buts, méthodes et applications. Atelier du Groupe d'Etudes Tectoniques le 8 Avril 1987 à Rennes. 165 p., 82 fig., 2 tabl. (1988). 85F.

N°21 - R.P. MENOT - Magmatismes paléozoïques et structuration carbonifère du Massif de Belledonne (Alpes Françaises). Contraintes nouvelles pour les schémas d'évolution de la chaîne varisque ouest-européenne. 465 p., 101 fig., 31 tab., 6 pl., (1988). 200F

- N°22 - S. BLAIS** - Les ceintures de roches vertes archéennes de Finlande Orientale : Géologie, pétrologie, géochimie et évolution géodynamique. 312 p., 107 fig., 98 tab., 11pl. photo, 1 pl. h.texte, (1989). 160F
- N°23 - A. CHAUVIN** - Intensité du champ magnétique terrestre en période stable de transition, enregistrée par des séquences de coulées volcaniques du quaternaire. 217 p., 100 fig., 13 tab. (1989). 100F.
- N°24 - J.P. VUICHARD** - La marge austroalpine durant la collision alpine évolution tectonométamorphique de la zone de Sesia-Lanzo. 307 p., 143 fig., 26 tab., 6 pl. hors-texte. (1989). 170F.
- N°25 - C. GUERROT** - Archéen et Protérozoïque dans la chaîne hercynienne ouest-européenne : géochimie isotopique (Sr-Nd-Pb) et géochronologie U-Pb sur zircons. 180 p., 68 fig., 29 tab., 1 pl. (1989) 90F.
- N°26 - J.L. LAGARDE** - Granites tardi carbonifères et déformation crustale. L'exemple de la Méseta marocaine. 353 p., 244 fig., 15pl. (1989) 210F.
- N°27 - Ph. BARDY** - L'orogène cadomien dans le Nord-Est du Massif Armoricain et en Manche Occidentale. Etude tectonométamorphique et géophysique. 395 p., 142 fig., 7 tab., 1 pl. hors-texte. (1989). 175F.
- N°28 - D. GAPAIS** - Les Orthogneiss : Structures, mécanismes de déformation et analyse cinématique. 377 p., 184 fig., 3 tab., (1989). 275F.
- N°29 - E. LE GOFF** - Conditions pression-température de la déformation dans les orthogneiss : Modèle thermodynamique et exemples naturels. 321 p., 146 fig., 42 tab. (1989). 150F.
- N°30 - D. KHATTACH** - Paléomagnétisme de formations paléozoïques du Maroc. 220 p., 97 fig., 35 tab., (1989). 100F.
- N°31 - A. HAIDER** - Géologie de la formation ferrière précambrienne et du complexe granulitique encaissant de Buur (Sud de la Somalie). Implications sur l'évolution crustale du socle de Buur. 215 p., 18 fig., 42 tab., 7 pl. (1989). 130 F.
- N°32 - T. DANIEL** - Traitement numérique d'image appliqué a l'analyse texturale de roches déformées. 186 p., 121 fig., 4 tab., (1989). 210 F.
- N°33 - C. LECUYER** - Hydrothermalisme fossile dans une paléocroûte océanique associée a un centre d'expansion lent : Le complexe ophiolitique de Trinity (N. Californie, U.S.A). 342 p., 109 fig., 73 tab., (1989). 200 F.

N°34 - P. RICHARD - Champs de failles au dessus d'un décrochement de socle: modélisation expérimentale. 382 p., 137 fig., (1989). 400 F.

N°35 - J. de BREMOND d'ARS - Estimation des propriétés rhéologiques des magmas par l'étude des instabilités gravitaires. Pétrologie du complexe plutonique lité de Guernesey. 370 p., 128 fig., 64 tabl., (1989). 180 F.

N°36 - A. LE CLEACH - Contribution a l'étude des propriétés physiques des minéraux à haute pression : Spectroscopie et calcul des grandeurs thermodynamiques de la lawsonite, des épidotes et des polymorphes de SiO₂. 190 p., 72 fig., 37 tabl., (1989). 100 F.

N°37 - O. MERLE - Cinématique des nappes superficielles et profondes dans une chaîne de collision. 280 p., 165 fig., 3 tabl., (1990). 160F.

N°38 - P. ALLEMAND - Approche expérimentale de la mécanique du rifting continental. 205 p., 106 fig., 13 tabl., (1990). 160F.

N°39 - Ch. BASILE - Analyse structurale et modélisation analogique d'une marge transformante : l'exemple de la marge de Côte-d'Ivoire - Ghana. 230 p., 161 fig., 7 tabl., (1990) . 130F.

N°40 - M. AUDIBERT - Déformation discontinue et rotations de blocs. Méthodes numériques de restauration. Application à la Galilée. 250 p., 80 fig., 5 tabl., (1991). 150F.

N°41 - G. RUFFET - Paléomagnétisme et 40Ar/39Ar : étude combinée sur des intrusions Précambriennes et Paléozoïques du Trégor. (Massif Armoricaïn) . 261 p., 80 fig., 19 tabl., (1991). 120F.

N°42 - P. SUZANNE - Extrusion latérale de l'Anatolie : Géométrie et mécanisme de la fracturation. 262 p., 100 fig., 12 pl., 5 tabl., (1991). 210F.

N°43 - G. FIQUET - Propriétés thermodynamiques de minéraux du manteau supérieur. Calorimétrie à haute température et spectroscopie Raman à haute pression et haute température. 274 p., 101 fig., 53 tabl., (1991). 130F.

N°44 - J. MARTINOD - Instabilités périodiques de la lithosphère (Flambage, Boudinage en compression et en extension). 283 p., 117 fig., 3 tabl., 2 pl. couleur., (1991). 170F.

N°45 - M.O. BESLIER - Formation des marges passives et remontée du manteau: Modélisation expérimentale et exemple de la marge de la Galice. 257 p., 86 fig., 5 tab., 2 pl. noir/blanc, 2 Pl. couleur., (1991). 180F.

N°46 - J.B.L. FRANCOLIN - Analyse structurale du Bassin du Rio Do Peixe. (Brésil), 250 p., 83 fig., 3 tab., 9 pl. couleur, (1992). 300F.

N° 47 - 5. TOURPIN - Perte des mémoires isotopiques (Nd, Sr, O) et géochimiques (REE) primaires des komatiites au cours du métamorphisme : exemple de la Finlande Orientale 185 p., 53 fig., 23 tabl., (1992). 100F.

N° 48 - J.A. BARRAT - Genèse des magmas associés à l'ouverture d'un domaine océanique : Géochimie des laves du Nord-Est de l'Afrique (Mer Rouge - Afar) et d'Arabie. 175 p., 47 fig., 23 tab., (1992). 100F.

N° 49 - E. HALLOT - Injection dans les réservoirs magmatiques Contraintes pétrologiques (Massifs de Fort La Latte et de Saint Brieuc, Bretagne Nord) et modélisation analogique. 331 p., 101 fig., 30 tabl., (1993). 180F.

N°50 - T. SOURIOT - Cinématique de l'extension post-pliocène en Afar. Imagerie SPOT et modélisation analogique. 225 p., 2 pl. coul., 1 tabl., 91 fig., 16 pl. photo., 1 carte H.Texte, (1993). 190F.

N° 51 - T. EUZEN - Pétrogenèse des granites de collision post- épaississement. Le cas des granites crustaux et mantelliques du Complexe de Pontivy Rostrenen (Massif Armoricaire, France). 350 p., 2 pl. coul., 34 tabl. en annexe, (1993). 190F.

N° 52 - J. LE GALL - Reconstitution des dynamismes éruptifs d'une province paléovolcanique : l'exemple du graben cambrien du Maine (Est du Massif Armoricaire). Pétrogenèse des magmas andésitiques et ignimbritiques et leur signification dans l'évolution géodynamique cadomienne. 370 p., 30pl. photo., 1 pl. coul. (1993). 350 F.

N° 53 - J. C. THOMAS - Cinématique tertiaire et rotations de blocs dans l'ouest de l'Asie Centrale (Tien Shan Kirghiz et dépression Tadjik). Etude structurale et paléomagnétique. 330 p., 107 fig., 2 pl. coul., 18 tabl., 1 carte, annexes. (1993). 220 F.

N°54 - F. LAFONT - Influences relatives de la subsidence et de l'eustatisme sur la localisation et la géométrie des réservoirs d'un système deltaïque. Exemple de l'Eoène du bassin de Jaca, Pyrénées Orientales., 270 p., 115 fig., dont 17 pl. couleur. (1994). 150 F.

N° 55 - C. BIELLMANN - Stabilité et réactivité des carbonates à très hautes pression et température. Implications pour le stockage du carbone dans le manteau terrestre., 230 p., 74 fig., 11 tabl., 1 pl. couleur (1993). 175 F.



BON DE COMMANDE

à retourner à : Mme FALAISE

Centre Armoricaïn d'Etude Structurale des Socles
Mémoires et Documents du CAESS
Université de Rennes I - Campus de Beaulieu
35042 - RENNES Cédex (France)
Tél : 99.28.60.80 Fax : 99.28.67.80

NOM

ORGANISME

ADRESSE

Veuillez me faire parvenir les ouvrages suivants :

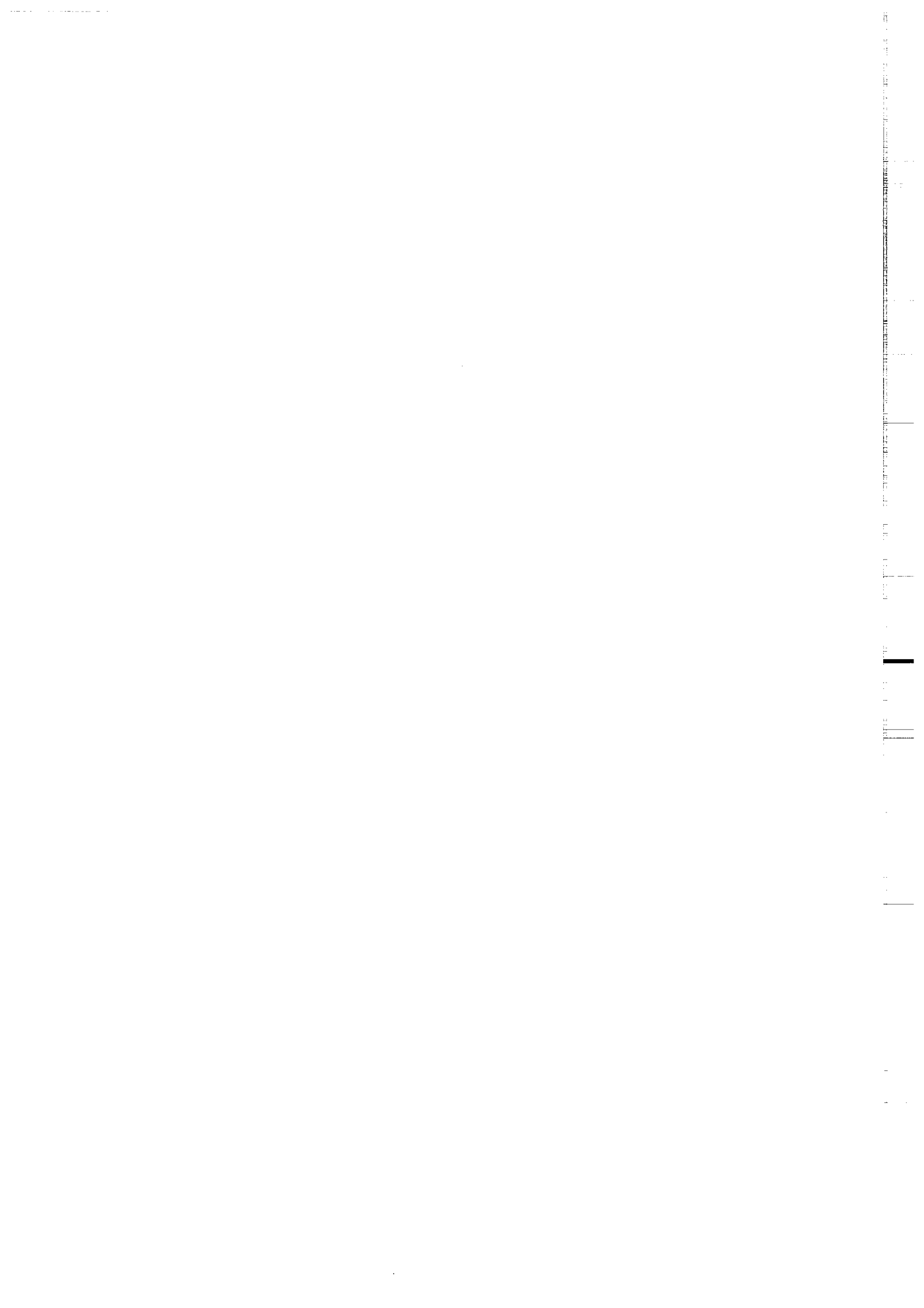
N°	Auteur	Nb exemplaires	P.U.	Total
Frais d'envoi : 20,00F par volume			Total	
par volume supplémentaire : 5,00 F			Frais d'envoi	
			Montant total	

Veuillez établir votre chèque au nom de Monsieur l'Agent Comptable
de l'Université de Rennes I et le joindre à votre bon de commande.

Imprimé à l'Université de Rennes I

Dépot Légal

2ème trimestre 1994



Résumé

La teneur en CO_2 de l'atmosphère actuelle et son évolution au cours des temps géologiques dépend du cycle du carbone. Une bonne compréhension de ce cycle bio-géochimique complexe passe par la connaissance du contenu des différents réservoirs (externes ou internes) impliqués et des flux entre eux. En particulier, pour rendre compte des concentrations universelles de carbone sur la terre, il faut considérer qu'il existe du carbone en quantité importante dans le manteau terrestre. Dans celui-ci, le carbone peut se trouver piégé sous différentes formes, et entre autres, dans les carbonates.

Afin de tester cette hypothèse, nous avons étudié la stabilité et le comportement physico-chimique des carbonates dans les conditions de pression et de température du manteau supérieur et inférieur. Ces conditions, de 1 à 50 GPa, pour des températures comprises entre 1000 et 3000 K ont été obtenues à l'aide de cellules à enclumes de diamant.

La spectroscopie Raman à haute pression ou haute température a permis de suivre in situ les modifications structurales de l'aragonite, de la calcite, de la dolomite et de la magnésite. Des synthèses expérimentales en cellule à enclumes de diamant chauffée par laser ont été réalisées. L'observation par microscopie électronique analytique en transmission des produits trempés a permis de montrer que les carbonates sont des phases stables dans les conditions du manteau. Le carbonate stable en présence de silicates du manteau est un carbonate magnésien ; il existerait dans le manteau en tant que phase individuelle de structure très probablement analogue à celle de la magnésite stable à basse pression / basse température, ou dans une solution solide de type MgO-MgCO_3 .

En conclusion, on peut estimer que les carbonates, et en particulier la magnésite, sont de potentielles phases hôtes du carbone dans la quasi totalité du manteau terrestre.

Mots clés :

Carbone, Carbonates, Manteau, MET, Raman.